

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 212, Heft 2

Mal 1933

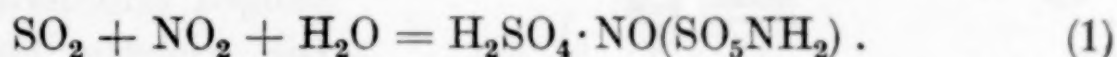
## Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerverfahrens. IV.

### Spektrographische Messungen

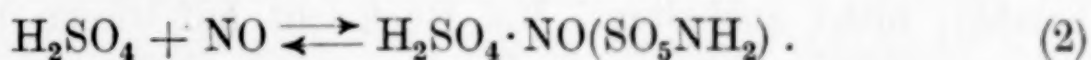
Von E. BERL und K. WINNACKER

Mit 10 Figuren im Text

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> ist erneut gezeigt worden, daß der durch Reduktion von Nitrosylschwefelsäure entstehenden violetten Säure die Rolle einer wichtigen Zwischenverbindung im Verlaufe des Bleikammerprozesses zuzuschreiben ist. Aus  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wurde die violette Säure gemäß folgender Gleichung hergestellt:



Weiterhin wurde durch Einwirkung von Stickoxyd auf 100%ige Schwefelsäure unter Hockdruckbedingungen eine starke Violettfärbung erhalten, von der auf Grund analytischer Ergebnisse mit Sicherheit angenommen werden kann, daß sie auf die Bildung von violetter Säure zurückzuführen ist:



In dieser Arbeit wird die nach Gleichung (2) durch Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefelsäure unter Druck entstehende violette Verbindung spektroskopisch untersucht. Weitere Messungen gelten der blauen Färbung, die beim Auflösen von Nitrosylschwefelsäure in 40%iger Schwefelsäure entsteht, und die von NORDENGREEN<sup>2)</sup> fälschlich mit der im Bleikammerprozeß entstehenden violetten Säure identifiziert wird. Die Ergebnisse werden durch vergleichende Messungen an einigen Stickoxyden bei verschiedenen Temperaturen vervollständigt.

<sup>1)</sup> Vgl. E. BERL u. H. H. SAENGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 113; E. BERL u. K. WINNACKER, Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 124.

<sup>2)</sup> Vgl. LUNGE-WAESER, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation II, 1074, 1217.

### I. Versuchsanordnung zur Messung der Lichtabsorption der violetten Säure unter Druck

Die Messungen wurden mit dem Spektrographen für Chemiker von Zeiss<sup>1)</sup> ausgeführt. Die zu untersuchende violette Säure entsteht nach BERL und SAENGER dadurch, daß Stickoxyd durch Kühlung mit flüssiger Luft auf fester Schwefelsäure kondensiert wird. Die beim Erwärmen der dickwandigen Kapillare auf Raumtemperatur entstehende Violettfärbung ist nur unter Stickoxyddruck beständig. Sie verschwindet unmittelbar bei Zutritt von Sauerstoff. Die Messung der Lichtabsorption muß erfolgen, ohne daß die Kapillaren druck-

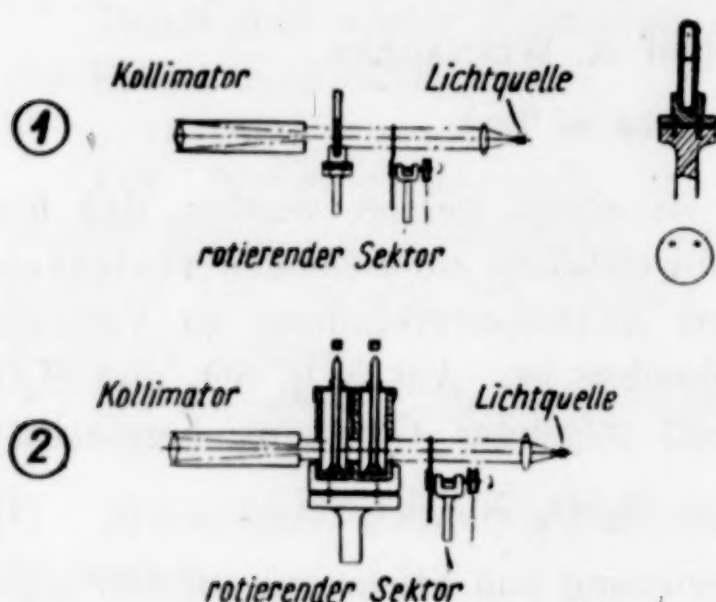


Fig. 1. 1. Versuchsanordnung zur spektrographischen Untersuchung unter Druck  
2. Versuchsanordnung zur spektrographischen Untersuchung bei tiefen Temperaturen

entlastet werden, oder daß die violette Lösung in planparallele Küvetten umgefüllt wird. Daraus ergeben sich Schwierigkeiten, die eine grundsätzliche Abänderung der bei Absorptionsaufnahmen üblichen Versuchsanordnungen erforderlich machen. Die violette Lösung kann nicht in planparallelen Küvetten mit definierter Schichtdicke hergestellt werden, da solche Gefäße den hohen Druck, der bis zu 250 Atm. beträgt, nicht aushalten. Mit Rücksicht auf diesen hohen Druck müssen dickwandige, runde Kapillaren verwendet werden, die sehr wenig Licht durchlassen, und deren lichte Weite in der Richtung des durchfallenden Strahlenbündels nicht gleichmäßig ist. Es ist nicht möglich, mit Hilfe eines Hufnerprismas die Vergleichsaufnahmen mit der Messung gleichzeitig zu machen, da zwei Kapillaren vor dem Prisma nicht angeordnet werden können. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich.

An die mit Schwefelsäure und Stickoxyd unter Druck gefüllte Kapillare wird mittels Bleiglätte-Glycerin eine Messingplatte mit Hülse angekittet. Diese Messingplatte paßt mit zwei Bohrungen auf ein Stativ, das im Strahlengang vor dem Spalt angebracht ist. Zum Schutze des Experimentators wird während der Justierung und der

<sup>1)</sup> Vgl. FR. LÖWE in BERL-LUNGE, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden I, (1931), 854.



Aufnahme über die Kapillare ein doppelseitig geschlitztes Kupferrohr gesetzt. Als Lichtquelle dient eine Wolframpunktlichtlampe, deren Stromaufnahme während der Messungen mittels eines Widerstandes genauestens konstant gehalten wird.

Mit Hilfe dieser Anordnung ist es möglich, die Kapillare, die im Verlaufe einer Messung mehrmals geöffnet, entleert und neu gefüllt werden muß, immer wieder an derselben Stelle im Strahlengang anzubringen. Nach beendeter Aufnahme wird die Kapillare nach der früher beschriebenen Art geöffnet und ihr Inhalt analysiert. Nach erfolgter Reinigung und Trocknung wird 100%ige Schwefelsäure eingefüllt und nunmehr bei rotierendem Sektor die Vergleichsaufnahme gemacht. Es ist nicht möglich, die Schichtdicke auch nur in kleinen Grenzen zu variieren, da wegen des erforderlichen Druckes gleichzeitig eine starke Vergrößerung der Wandstärke erforderlich wäre.

Zur Darstellung des Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge wird deshalb in der Gleichung

$$\frac{\epsilon}{c} = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{J_0}{J} \quad (3)$$

an Stelle der Schichtdicke  $d$  das Schwächungsverhältnis  $\frac{J_0}{J}$  variiert. In Gleichung (3) bedeutet  $\epsilon$  den Extinktionskoeffizienten,  $c$  die Konzentration in Mol je Liter. Neben jeder Absorptionaufnahme werden mehrere Vergleichsspektren aufgenommen, indem die Öffnung des rotierenden Sektors in möglichst weiten Grenzen verändert wird. Bei den vorliegenden Messungen wurde das Schwächungsverhältnis  $\frac{J_0}{J}$  in den Grenzen 200 zu 1, — entsprechend  $1,8^\circ$ — $360^\circ$  Sektoröffnung — stufenweise variiert. Da in Gleichung (3) der Logarithmus dieses Schwächungsverhältnisses eingeht, ist die Variationsmöglichkeit geringer, als es bei Veränderung der Schichtdicke der Fall ist. Immerhin gelingt es auf diese Weise, durch Auswahl von Konzentration und Belichtungsdauer die wichtigsten Teile des Spektrums zu erfassen. Ungenauigkeiten, die durch Vernachlässigung des SCHWARZSCHILDschen Faktors auftreten, müssen bei dieser Anordnung hingenommen werden. Die Fehler, die beim Weiterbewegen der Kassette durch Unregelmäßigkeiten im Gang des Schneckengetriebes auftreten, sind so gering, daß sie, wie Probeaufnahmen gezeigt haben, in die Fehlergrenze fallen.

## 2. Auswertung der Spektren

Da die Kapillaren rund sind, ist die für die Absorption maßgebliche Schichtdicke der absorbierenden Lösung nicht bekannt. Selbst bei genauer Zentrierung treten an den Wänden Beugungseffekte auf, die sich der Beurteilung entziehen. Zur Bestimmung der tatsächlichen Schichtdicke wird in jeder Kapillare als Testaufnahme die Lichtabsorption einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gemessen. Die Kapillare wird zu diesem Zwecke entleert, gereinigt und, mit einer  $n/1$ - $\text{CuSO}_4$ -Lösung gefüllt, wiederum an die gleiche Stelle im Strahlengang gebracht. Anschließend erfolgen nochmals Vergleichsaufnahmen mit variierender Sektoröffnung, bei denen die Kapillare mit Wasser gefüllt ist. Da der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  des Kupfersulfates für die meisten Wellenlängen bekannt ist<sup>1)</sup>, läßt sich mit Hilfe der Gleichung:

$$d = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \log \frac{J_0}{J}$$

die wirksame Schichtdicke für jede Kapillare bestimmen. Mit Hilfe der auf diesem Wege ermittelten Schichtdicke wird der Absorptionskoeffizient der violetten Lösungen berechnet. Vorangegangene Messungen mit  $\text{CuSO}_4$ - und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösungen haben gezeigt, daß man auf dem beschriebenen Wege auch ohne Anwendung planparalleler Küvetten brauchbare Werte erhalten kann, besonders dann, wenn man die Genauigkeit der Schichtdickenmessung durch sehr zahlreiche Aufnahmen steigert. Diese umständliche Bestimmung der wirksamen Schichtdicke muß für jede Kapillare erneut vorgenommen werden.

Die bei der Verwendung der Wolframpunktlichtlampe entstehenden kontinuierlichen Spektren, werden mit Hilfe eines Registrierphotometers<sup>2)</sup> vermessen. Da die Elektrometerausschläge des Photometers nicht proportional der tatsächlichen Schwärzung verlaufen, werden die beobachteten Ausschläge in absolute Schwärzungen umgerechnet:

$$\text{Schwärzung } s = \log \frac{J_0}{J}.$$

Auf diese Weise entsteht ein Kurvenbild, wie es in Fig. 2 für eine Messung an  $\text{N}_2\text{O}_3$  bei  $-50^\circ$  gezeigt ist. Die ausgezogene Kurve stellt den gesamten Schwärzungsverlauf im Absorptionsspektrum des

<sup>1)</sup> Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Bd. II, S. 897 (1923).

<sup>2)</sup> Dem Vorstand des physikalischen Institutes, Herrn Professor Dr. RAU, sei auch an dieser Stelle für die Bereitstellung des Instrumentes Dank gesagt.



$\text{N}_2\text{O}_3$  dar. Als Ordinate sind die Schwärzungen, als Abszisse die Abstände von einer zur Orientierung am Plattenrand angebrachten Marke aufgetragen. Zur Erhöhung der Genauigkeit gestattet der Apparat, diesen Abstand mittels einer Übersetzung in Einheiten von  $\frac{1}{6}$  mm abzulesen. Die punktierten Kurven stellen den Schwärzungsverlauf dar, nachdem der Lichtstrahl den rotierenden Sektor und die 100%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltende Kapillare passiert hat. An den Schnittpunkten der Kurven sind Stellen gleicher Helligkeit. Das an diesen Stellen herrschende bekannte Intensitätsverhältnis dient zur Berechnung des Extinktionskoeffizienten nach Gleichung (3). An der Stelle, an der der Abstand zwischen den Schwärzungskurven am größten ist — in Fig. 2 mit Maximum bezeichnet — herrscht das Maximum der Transparenz, das in den folgenden Untersuchungen vielfach zur Charakterisierung und Unterscheidung herangezogen wird.

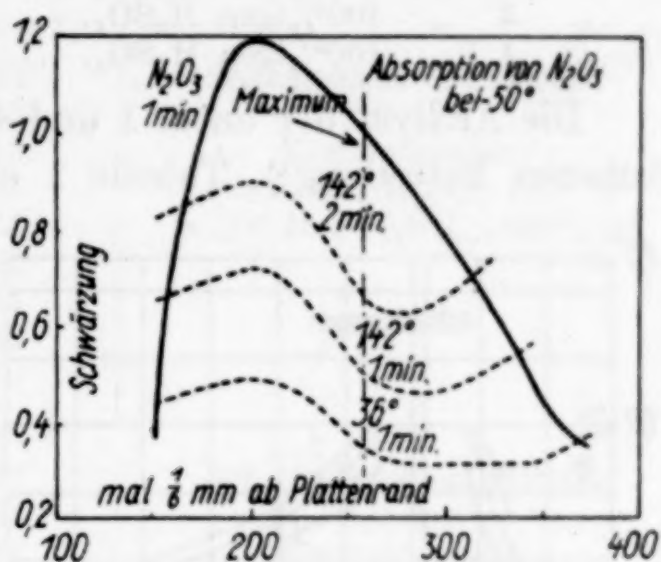


Fig. 2. Schwärzungsverlauf im Absorptionsspektrum von  $\text{N}_2\text{O}_3$  bei  $-50^\circ$   
 — Spektrum des  $\text{N}_2\text{O}_3$   
 --- Vergleichsspektrum mit rotierendem Sektor geschwächt

### 3. Die Lichtabsorption der violetten Säure

Nach der vorstehend beschriebenen Methode wurde die violette Lösung untersucht, die gemäß früherer Mitteilungen bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefelsäure unter Druck entsteht. Um während der Messung im gesamten Raum der Kapillare gleichmäßige Konzentration zu erhalten — bei frisch gefüllten Kapillaren tritt zu Beginn Entfärbung auf — werden die Kapillaren eine Stunde vor der Aufnahme auf einem konischen Blechzylinder langsam gedreht. Dadurch verteilt sich die violette Färbung gleichmäßig auf den ganzen Raum. Die starke Lichtabsorption der violetten Säure gestattet trotz der geringen Schichtdicke von durchschnittlich 3 mm nur Messungen bei geringen Konzentrationen. Gegenüber den anfänglichen Versuchen, bei denen bis zu 77% der Schwefelsäure zu violetter Säure umgesetzt wurden, mußte die Konzentration wesentlich verringert werden. Die mit violetten Lösungen verschiedener Konzentrationen erhaltenen Absorptionsspektren zeigt Fig. 3. Dabei ist als Ordinate

der Logarithmus des reziproken Extinktionskoeffizienten aufgetragen. In Fig. 3 entsprechen:

- Kurve 1 einer 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die je 100 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 Mol NO enthält,  
 „ 2 „ 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, „ „ 100 „ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,5 „ NO „  
 „ 3 „ 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, „ „ 100 „ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,3 „ NO „  
 „ 4 „ 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, „ „ 100 „ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 „ No „

Die Analyse der unter 1 und 4 untersuchten Lösungen ist in der früheren Mitteilung<sup>1)</sup>, Tabelle 1 unter Nr. 7 und 8, wiedergegeben.

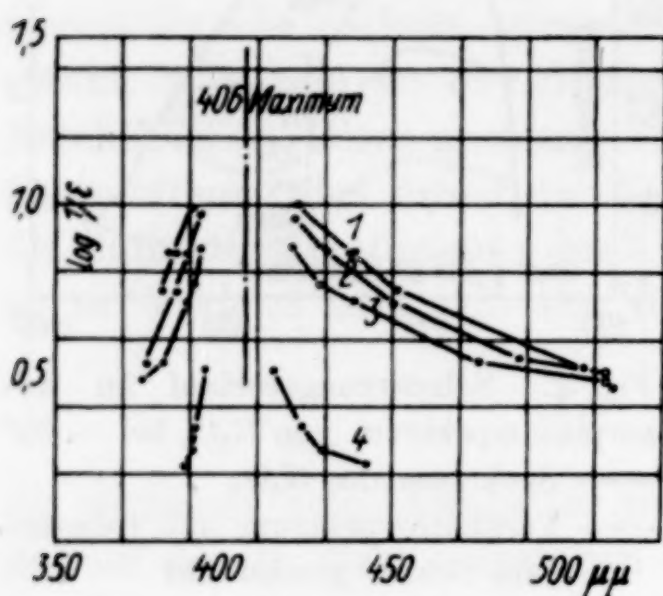


Fig. 3

Lichtabsorption der violetten Säure

1. 4 Mol NO je 100 Mol 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
2. 4,5 „ NO „ 100 „ 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
3. 5,3 „ NO „ 100 „ 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
4. 12 „ NO „ 100 „ 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

bei einer Wellenlänge von 406  $\mu\mu$ . Die Lichtdurchlässigkeit fällt nach Rot sehr flach, nach Blau sehr steil ab.

Tabelle 1

Lichtabsorption der violetten Säure

Wellenlänge in $\mu\mu$	$\frac{J_0}{J}$	$\log \frac{1}{\varepsilon}$	Bemerkungen
Kurve 1			Schichtdicke im Mittel: 2,9 mm Konzentration: 4 Mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·NO je 100 Mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ig)
381,2	3,34	0,744	
384,3	2,53	0,857	
385,4	2,53	0,857	
390,0	1,95	1,000	
421,2	1,95	1,000	
437,1	2,53	0,857	
438,0	2,53	0,857	
451,2	3,34	0,744	
507,2	7,60	0,518	
515,1	10,00	0,462	

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 124.



Tabelle 1 (Fortsetzung)

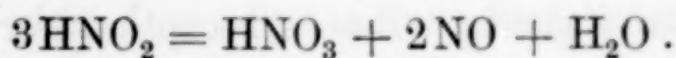
Wellenlänge in $\mu\mu$	$\frac{J_0}{J}$	$\log \frac{1}{\varepsilon}$	Bemerkungen
Kurve 2			
376,1	7,60	0,532	Schichtdicke im Mittel: 3,0 mm Konzentration: 4,5 Mol $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NO}$ je 100 Mol $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100%ig)
385,8	3,34	0,758	
389,1	2,53	0,872	
393,0	2,11	0,965	
420,3	2,11	0,965	
430,1	2,53	0,872	
449,9	3,80	0,714	
487,6	7,60	0,532	
512,5	8,40	0,510	
Kurve 3			
375,8	10,00	0,477	Schichtdicke im Mittel: 3,0 mm Konzentration: 5,3 Mol $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NO}$ je 100 Mol $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100%ig)
382,0	7,60	0,532	
389,6	3,80	0,714	
391,0	3,34	0,758	
393,0	2,53	0,872	
420,0	2,53	0,872	
428,0	3,34	0,758	
438,0	3,80	0,714	
475,4	7,60	0,532	
513,2	10,00	0,477	
Kurve 4			
388,2	80,0	0,225	Schichtdicke im Mittel: 3,2 mm Konzentration: 12 Mol $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NO}$ je 100 Mol $\text{H}_2\text{SO}_4$ (100%ig)
390,1	50,0	0,274	
391,4	30,0	0,337	
394,2	10,0	0,504	
414,6	10,0	0,504	
422,4	30,0	0,337	
427,8	50,0	0,274	
441,8	80,0	0,225	

#### 4. Die Absorptionsspektren von Nitrosylschwefelsäure in 40%iger $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie von Stickstofftrioxyd in Wasser

Löst man Nitrosylschwefelsäure in 40%iger Schwefelsäure, so tritt unter heftiger Gasentwicklung Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure ein, da diese in derartig verdünnter Säure nicht mehr beständig ist:



Die entstehende salpetrige Säure zerfällt sehr weitgehend gemäß der Gleichung:



HANTZSCH<sup>1)</sup> nimmt an, daß in diesem Gleichgewicht salpetrige Säure neben Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser nur in einer Kon-

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH u. K. BERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 334.

zentration von ungefähr 0,1 Mol/Liter beständig ist. Während dieser Hydrolyse und des gleichzeitigen Zerfalls der entstehenden salpetrigen Säure tritt eine vorübergehende Blaufärbung auf. Diese wird von NORDENGREEN als identisch mit der Färbung angesprochen, die bei der Reduktion von Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{SO}_2$  oder organische Reduktionsmittel beobachtet wird und die mit der Färbung der violetten Säure übereinstimmt. Die blaue Farbe verschwindet mit fortschreitender Reaktion vollständig; im Endzustand sind die Lösungen, in denen  $\text{SO}_5\text{NH}$  zu 40%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben wird, farblos.

Um für die spektroskopische Untersuchung eine während der Messung unveränderte Konzentration zu erhalten, wurde wie folgt verfahren:

Nitrosylschwefelsäurekristalle, die durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in rauchende Salpetersäure hergestellt und durch intensives Waschen mit Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff von anhaftender Salpetersäure befreit werden, werden unter Kühlung in 100%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst. 1 cm<sup>3</sup> dieser Lösung wird in eine der beschriebenen dickwandigen Kapillaren gefüllt und mit flüssiger Luft gekühlt. Dazu wird soviel 20%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben, daß bei der Durchmischung eine Lösung von 0,2 Mol  $\text{SO}_5\text{NH}$  je Liter 40%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen würde. Nach dem Zerschmelzen und Erwärmen auf Raumtemperatur werden die beiden Schichten durch vorsichtiges Neigen der Kapillare gemischt. Unter intensiver Gasentwicklung, die in vielen Fällen zur Zerkümmerung des Rohres geführt hat, tritt in der flüssigen Phase die hellblaue Farbe auf. Nach einiger Zeit hört die Zersetzung auf, da sich zwischen  $\text{HNO}_2$  einerseits und  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  andererseits ein Gleichgewichtszustand einstellt. Der auf der flüssigen Phase lastende Stickoxyddruck wirkt dem vollständigen Zerfall der salpetrigen Säure entgegen und verursacht, daß die Blaufärbung mehrere Monate unverändert bestehen bleibt. Der Gasraum hingegen ist vollkommen farblos.

Die gefärbten Lösungen werden in der beschriebenen Weise untersucht. Gegenüber den violetten Lösungen, die bei der Einwirkung von  $\text{NO}$  auf 100%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Druck erhalten worden sind, ist die Färbung äußerst gering. Eine Absorptionskurve kann deshalb nicht aufgenommen werden. Die Untersuchung beschränkt sich auf die Feststellung der maximalen Transparenz. Der Verlauf der Lichtabsorption, deren Größe zahlenmäßig nicht bestimmt werden kann, da auch die Konzentration der salpetrigen Säure im Gleichgewicht



mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}$  und Wasser nicht zu erfassen ist, wird aus der mit dem Photometer aufgenommenen Schwärzungskurve entnommen. Fig. 4a und b zeigen den Verlauf dieser Schwärzung. a gibt die Lichtdurchlässigkeit der blauen Lösung bei einer Belichtungsdauer von 1 Minute, b das Vergleichsspektrum wieder, bei dessen Aufnahme eine mit 40%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllte Kapillare in den Lichtweg eingeschaltet war und bei  $142^\circ$  Sektoröffnung 2 Minuten belichtet wurde.  $\frac{J_0}{J}$  beträgt unter diesen Bedingungen 1,27. Die Unterschiede der Schwärzungen von a und b sind in Fig. 5 wiedergegeben.

Das Maximum der Transparenz liegt bei  $476\mu\mu$ . Nach beiden Seiten zu fällt die Transparenz steil ab.

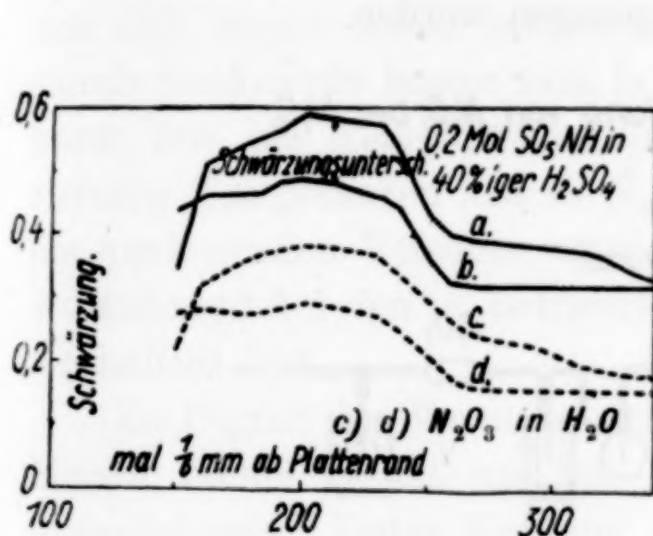


Fig. 4. Lichtabsorption der Lösung von 0,2 Mol  $\text{SO}_3\text{NH}$  in 40%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und der Lösung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Wasser

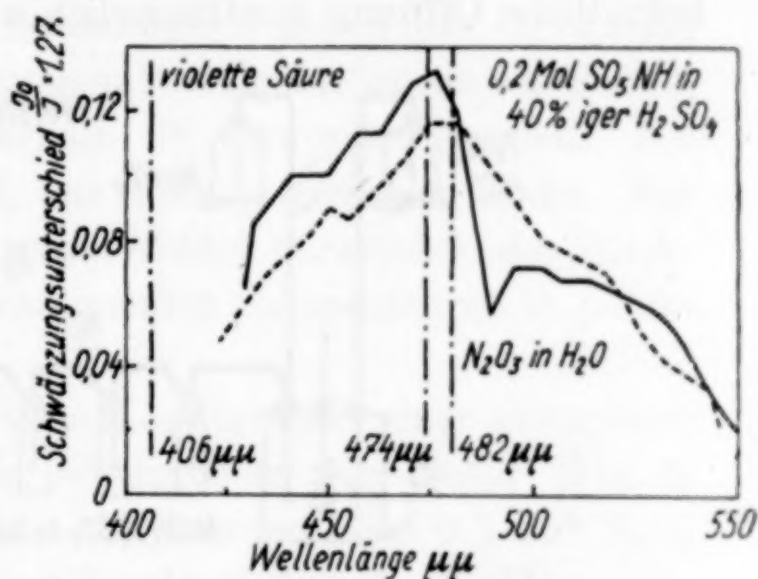


Fig. 5. Lichtabsorption der Lösung von 0,2 Mol  $\text{SO}_3\text{NH}$  in 40%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und der Lösung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Wasser (Schwärzungsunterschiede)

Eine ähnliche Färbung erhält man, wenn man reines  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Wasser auflöst. Es stellen sich zwischen  $\text{N}_2\text{O}_3$  und salpetriger Säure und dieser und  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Gleichgewichte ein. Die Herstellung der Lösung erfolgt in der gleichen dickwandigen Kapillare. Zu dem mit flüssiger Luft gekühlten  $\text{N}_2\text{O}_3$ , das nach der später beschriebenen Methode hergestellt ist, wird Wasser gegeben und anschließend die Kapillare zugeschmolzen. Beim Erwärmen und Durchmischen färbt sich die flüssige Phase blau. Der auf der Lösung lastende Stickoxyddruck wirkt dem vollständigen Zerfall der salpetrigen Säure entgegen. Die erhaltenen Schwärzungskurven sind in Fig. 4c und d wiedergegeben. Den Schwärzungsunterschied zeigt Fig. 5. Das Maximum der Transparenz liegt zwischen  $474,0$  und  $482\mu\mu$ . Das Spektrum stimmt mit dem der Lösung von Nitrosylschwefelsäure in

40%iger Schwefelsäure vollkommen überein. In beiden Fällen entsteht eine Blaufärbung, die mit ihrer maximalen Transparenz bei 474—482  $\mu$  um etwa 70  $\mu$  gegenüber der violetten Säure nach dem langwelligen Gebiet verschoben ist.

### 5. Herstellung und Analyse der Stickoxyde

Stickstoffperoxyd wird durch Oxydation von Stickoxyd mittels Sauerstoff hergestellt. In der von BERL und JURISSEN<sup>1)</sup> angegebenen Anordnung (vgl. Fig. 6) wird durch zwei Öffnungen einer WOLFF'schen Flasche, die mit einem Rührwerk versehen ist, gleichmäßig Natriumnitrit- und salzsaure Ferrosulfatlösung zugegeben. Die verbrauchte Flüssigkeit kann durch die am Boden der Flasche befindliche Öffnung kontinuierlich abgezogen werden.

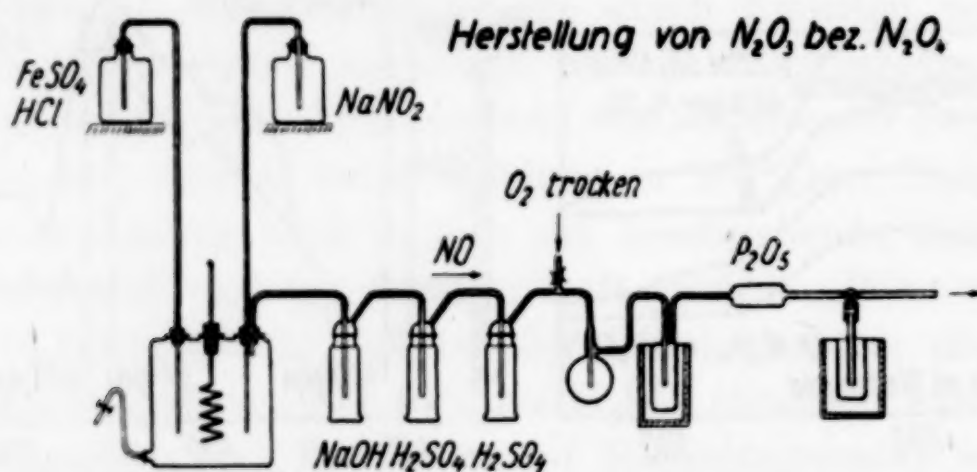


Fig. 6. Versuchsanordnung zur Herstellung von Stickoxyd

Das Stickoxyd wird in einer mit Natronlauge beschickten Waschflasche von  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  befreit und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Mittels eines Dreiweghahns wird der zur Oxydation benötigte trockene Sauerstoff zugeleitet. Das Gasgemisch, das Sauerstoff im Überschuß enthält, passiert ein großes Mischgefäß, in dem sich die langsam verlaufende Reaktion<sup>2)</sup>:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$  vollzieht. Das gebildete  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird in einem Vorratsgefäß ausgefroren. Das auf diese Weise hergestellte  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird über Phosphorperoxyd in das zur optischen Untersuchung dienende Vierkantrohr destilliert. Nach der Einfüllung des  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird in das flüssige Produkt eine halbe Stunde lang reiner Sauerstoff eingeleitet, um eine vollständige Oxydation zu gewährleisten. Die Vollständigkeit der Oxydation erkennt man am besten daran, daß der Kapillarinhalt beim Kühlen auf  $-30^\circ$  ein weißes Pulver liefert, in dem sich geringste Spuren von unvollständig

<sup>1)</sup> A. W. JURISSEN, Dissertation-Zürich 1911.

<sup>2)</sup> G. LUNGE u. E. BERL, Z. angew. Chem. 19 (1906), 857.



oxydiertem  $\text{N}_2\text{O}_3$  durch ihre blaue Farbe bemerkbar machen. Nach der Aufnahme des Spektrums wird der Inhalt der Kapillare in stark alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung gebracht. Die Bestimmung der Salpetersäure erfolgte nach DEVARDA. Die Analyse der Stickstoffperoxydes, dessen Spektrum Fig. 9 wiedergibt, ergab 98,39%  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Gehalt.

Stickstofftrioxyd wird durch Reduktion von Stickstoffperoxyd mit Stickoxyd hergestellt. Reines unverdünntes Stickstofftrioxyd ist bei tiefer Temperatur intensiv blau. Es zersetzt sich nach LUNGE<sup>1)</sup> bei Temperaturen um  $-21^\circ$  in Stickstoffdioxyd und Stickoxyd. Da Trioxyd bei  $-50^\circ$  vollkommen undurchsichtig ist, muß es zur spektroskopischen Untersuchung verdünnt werden. Hexan, das sich wegen seiner größeren Beständigkeit gegen die Oxydation durch Stickoxyde besser zum Lösungsmittel eignen würde als Toluol, kann nur bei Temperaturen oberhalb  $0^\circ$  verwendet werden. Bei tieferen Temperaturen löst es  $\text{N}_2\text{O}_3$  nur noch in geringem Maße. Für die vorliegenden Versuche wurde reines Toluol verwendet, das Stickstofftrioxyd bei den in Betracht kommenden Temperaturen in jedem Verhältnis löst.

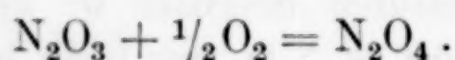
Zu Beginn des Versuches wird die Kapillare mit einer gewogenen Menge Toluol gefüllt und an die beschriebene Apparatur (Fig. 6) angeschlossen. Unter Kühlung auf  $-20^\circ$  werden etwa  $0,5 \text{ cm}^3$   $\text{N}_2\text{O}_4$  aus dem Vorratsgefäß über  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliert und in Toluol kondensiert. Anschließend wird langsam Stickoxyd eingeleitet. In dem Maße, wie die Reduktion fortschreitet, wird das Kältebad auf  $-50^\circ$  weitergekühlt. Je nach der Menge des angewandten Stickstoffperoxyds färbt sich die Lösung tiefblau. LUNGE u. a. geben an, daß die Reduktion des  $\text{N}_2\text{O}_4$  zum  $\text{N}_2\text{O}_3$  nicht vollständig verläuft; sie erhielten ein Stickstofftrioxyd mit etwa 92%  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Der Rest ist nicht reduziertes  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Um für die Auswertung der spektroskopischen Messung den  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Lösung in Toluol genau zu erfassen, wurde wie folgt verfahren:

Zunächst wird der Inhalt des Glasrohres mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht.  $\text{N}_2\text{O}_3$  wird zu  $\text{N}_2\text{O}_4$  oxydiert. Die dazu erforderliche Sauerstoffmenge wird volumetrisch gemessen. Schließlich wird das gesamte  $\text{N}_2\text{O}_4$  mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd zu Nitrat oxydiert und nach DEVARDA bestimmt.

Nach der optischen Untersuchung wird das Vierkantrohr in flüssige Luft getaucht und geöffnet. Man schließt es an einem Drei-

<sup>1)</sup> G. LUNGE u. A. PORCHNEW, vgl. GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., I, 1, 264.

weghahn an, der einerseits über ein Phosphorpentoxydrohr mit dem Eudiometerrohr, andererseits über  $P_2O_5$  mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht. Zunächst wird die gesamte Apparatur einschließlich Vierkantrohr evakuiert und aus dem Eudiometer Sauerstoff eingelassen. Ersetzt man die flüssige Luft durch ein Alkoholbad von  $-50^\circ$ , so tritt beim Schmelzen des  $N_2O_3$  an der Oberfläche die Oxydation zum  $N_2O_4$  ein. Durch allmähliches Erwärmen auf  $0^\circ$  und gleichzeitiges Bewegen der Kapillare gelingt es leicht, den gesamten Inhalt zu einer farblosen Lösung zu oxydieren. Die Vollständigkeit der Oxydation erkennt man daran, daß beim abermaligen Tiefkühlen neben der farblos erstarrenden Masse keinerlei blaues  $N_2O_3$  mehr vorhanden ist. Die Menge des verbrauchten Sauerstoffes wird am Eudiometerrohr abgelesen. Durch Reduktion auf Normalbedingungen erhält man die Menge des oxydierten  $N_2O_3$  gemäß:



Bei der tiefen Temperatur und der geringen Zeitdauer —  $N_2O_3$  war im allgemeinen nicht länger als 1 Stunde mit Toluol in Berührung — wurde eine Oxydation des Toluols durch die Stickoxyde nicht beobachtet.

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs erfolgte nach DEVARDA. Die Analysenergebnisse, die für einige der untersuchten Lösungen auf diese Weise erhalten wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2  
Analyse der  $N_2O_3$ -Toluol-Lösungen

Nummer des Versuches	1	2	3	4	5
g Toluol . . . . .	2,7590	2,4577	2,3621	2,4800	1,1384
cm <sup>3</sup> n/2-HCl . . . . .	4,30	5,54	6,70	8,20	1,32
Gesamtstickstoff g $N_2O_3$ .	0,0817	0,1053	0,1273	0,1558	0,0251
red. cm <sup>3</sup> $O_2$ . . . . .	11,35	14,65	17,69	21,53	3,47
Daraus berechnet: g $N_2O_3$	0,0770	0,0993	0,1199	0,1494	0,0235
% $N_2O_3$ in Prozenten des gesamten $N_2$ . . . . .	94,18	94,4	94,2	93,7	93,8
g $N_2O_3$ in 100 g Toluol .	2,79	4,04	5,07	5,87	2,07
Mol $N_2O_3$ je Liter Toluol	0,32	0,46	0,58	0,67	0,24

In Übereinstimmung mit LUNGE und BERL, die bei sorgfältigster Rektifikation von  $N_2O_4$  niemals einen Reinheitsgrad von 100% erreichten, wird festgestellt, daß selbst bei einer besonders großen Ausdehnung der Reduktionsdauer auf 2 Stunden die Reduktion des Stickstoffperoxyds nur zu 94,4% durchgeführt wurde.



### 6. Versuchsanordnung für Absorptionsmessungen an Stickoxyden

Für die Messungen an Stickoxyden, die nicht unter hohen Drucken, hingegen bei tiefen Temperaturen vorgenommen werden mußten, werden Vierkantrohre (Marke KPG), die die Firma Schott & Genossen, Jena, dankenswerterweise überließ, mit einem lichten Durchmesser von 6,00 mm verwendet.

Nach Einfüllen der zu untersuchenden Lösung und nach dem Zuschmelzen wird das Vierkantrohr in einen Temperiertrog gebracht, der gleichzeitig als Halter des Rohres während der Aufnahme ausgebildet ist. Ein Glastrog mit planparallelen Wänden ist durch starken Filzbelag gegen Wärmeverluste isoliert. An zwei gegenüberliegenden Wänden ist zum Durchlassen des Lichtstrahls eine kreisrunde Öffnung von 20 mm Durchmesser gelassen. Am Boden des Glastroges ist eine Metallfassung angebracht, die genau dem Vierkantprofil des Meßrohres entspricht. Der Trog ist mit einem genau passenden Deckel verschlossen, der in der Mitte eine Bohrung mit dem Vierkantprofil des Rohres trägt. Rechts und links sind im Deckel Bohrungen zur Aufnahme eines Thermometers und eines Rührwerkes vorgesehen (Fig. 1, Nr. 2). Diese Anordnung gestattet, die Vierkantrohre nach einmaliger Justierung stets genau an dieselbe Stelle in den Strahlengang einzusetzen. Der Trog dient zu Aufnahme der Temperierflüssigkeit, die meist aus Alkohol bestand. Wird bei sehr tiefen Temperaturen gearbeitet, so ist es notwendig, während der Aufnahme mit flüssiger Luft nachzukühlen. Die Temperatureinstellung geschieht am besten so, daß man zu Beginn tief kühlt und durch intensives Rühren für gleichmäßige Temperaturverteilung während der Aufnahmen Sorge trägt. Es tritt dann eine gleichmäßige Erwärmung ein. Während der kurzen Belichtungsdauer von 1—3 Minuten ist die Temperaturschwankung nicht größer als 2—3°. Das Stativ war so eingerichtet, daß neben diesen ersten ein zweiter Temperiertrog aufgesetzt werden konnte.

Da die Wände des Vierkantrohres nicht genau planparallel sind, ist es notwendig, die wirksame Schichtdicke zu messen. Dies geschieht, wie S. 116 beschrieben, durch Aufnahmen mittels Kupfersulfatlösung. Testaufnahmen mit  $\text{CuSO}_4$ - und  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösungen haben gezeigt, daß die Anordnung, die in Ermangelung einer mit Kühlmantel umgebenen planparallelen säurebeständigen Küvette benutzt werden mußte, zufriedenstellende Ergebnisse ermöglicht (vgl. Tabelle 3 S. 126).

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 und in Fig. 7 wiedergegeben. Wie S. 115 beschrieben, ist aus dem Schwächungsverhältnis

Tabelle 3

Wellenlänge in $\mu\mu$	$\frac{J_0}{J}$	$\log \frac{1}{\varepsilon}$	$\log \frac{1}{K}$	Wellenlänge in $\mu\mu$	$\frac{J_0}{J}$	$\log \frac{1}{\varepsilon}$	$\log \frac{1}{K}$
1. $N_2O_3$ in Toluol (Temperatur $-46^\circ$ ), Schichtdicke 6,00 mm; Konzentration: 2,79 g $N_2O_3$ in 100 g Toluol, 0,32 Mol $N_2O_3$ je Liter Toluol							
445,0	2,53	1,173	0,675	521,6	1,27	1,762	1,264
447,0	10,0	0,778	0,280	533,2	2,53	1,173	0,675
449,6	1,27	1,762	1,264	560,2	10,0	0,778	0,280
2. $N_2O_3$ in Toluol (Temperatur $-52^\circ$ ), Schichtdicke 6,0 mm; Konzentration: 4,04 g $N_2O_3$ in 100 g Toluol, 0,46 Mol $N_2O_3$ je Liter Toluol							
438,0	20,0	0,664	0,327	523,0	1,69	1,420	1,083
440,2	10,0	0,778	0,441	529,0	2,53	1,173	0,836
444,6	6,67	0,863	0,526	532,1	6,67	0,863	0,526
447,5	2,53	1,173	0,836	548,2	10,0	0,778	0,441
450,0	1,69	1,420	1,083	555,1	20,0	0,664	0,327
3. $N_2O_3$ in Toluol (Temperatur $-49^\circ$ ), Schichtdicke 6,0 mm; Konzentration: 5,07 g $N_2O_3$ in 100 g Toluol, 0,58 Mol $N_2O_3$ je Liter Toluol							
443,5	10,0	0,778	0,540	515,0	1,27	1,762	1,524
448,0	3,34	1,059	0,821	528,4	2,53	1,173	0,935
449,0	2,53	1,173	0,935	535,0	10,0	0,778	0,540
452,2	1,27	1,762	1,524				
4. $N_2O_3$ in Toluol (Temperatur $-50^\circ$ ), Schichtdicke 6,0 mm; Konzentration: 5,87 g $N_2O_3$ in 100 g Toluol, 0,67 Mol $N_2O_3$ je Liter Toluol							
442,1	20,0	0,664	0,489	524,0	2,53	1,173	0,998
444,0	10,0	0,778	0,603	525,2	2,53	1,173	0,998
449,2	3,34	1,059	0,884	527,0	3,34	1,059	0,884
450,0	2,53	1,173	0,998	527,4	3,34	1,059	0,884

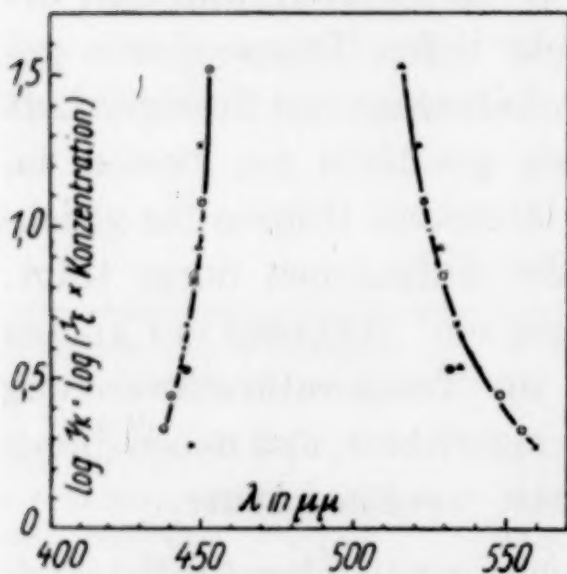


Fig. 7. Lichtabsorption von  $N_2O_3$  in Toluol bei  $-50^\circ$   
 $\times$  0,32 Mol  $N_2O_3$  je Liter Toluol  
 $\circ$  0,46 „  $N_2O_3$  „ „ „  
 $\triangle$  0,58 „  $N_2O_3$  „ „ „  
 $\bullet$  0,67 „  $N_2O_3$  „ „ „

$\frac{J_0}{J}$  und der Schichtdicke der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten ausgerechnet. Der Logarithmus des reziproken Extinktionskoeffizienten ist in Tabelle 3 aufgenommen. Da für die  $N_2O_3$ -Lösungen die Konzentration des  $N_2O_3$  im Toluol sehr genau bestimmt werden konnte, ist in der letzten Spalte der Extinktionskoeffizient auf molare Konzentrationen umgerechnet worden. Es bedeutet:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \text{Konzentration in Mol}$$

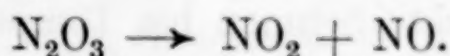
je Liter Toluol. Die so für  $\log \frac{1}{K}$  erhaltenen Werte sind in Fig. 7 zu-

sammengestellt. Man erkennt, daß Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen molare Extinktionskoeffizienten ergeben, deren Logarithmen zufriedenstellend auf einer gemeinsamen Kurve liegen.



Man erhält eine starke Lichtdurchlässigkeit in einem kleinen Bereich zwischen 450 und 530  $\mu\mu$ . Das Maximum liegt bei allen Aufnahmen im Mittel bei 475  $\mu\mu$ . An den Grenzen beobachtet man einen sehr steilen Abfall. Es ist bemerkenswert, daß dieses Maximum der Lichtdurchlässigkeit nahezu an der gleichen Stelle liegt, wo es bei der Lösung von  $\text{SO}_5\text{NH}$  in 40%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie bei der Auflösung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Wasser beobachtet wurde (474—482  $\mu\mu$ ). Wesentlich verschieden davon ist die Absorption der violetten Säure, deren Transparenzmaximum bei einer Wellenlänge von 406  $\mu\mu$  beobachtet wurde.

Erwärmt man  $\text{N}_2\text{O}_3$  auf Raumtemperaturen, so tritt eine weitgehende Dissoziation ein:



Das entstehende gelbbraune  $\text{NO}_2$  liefert mit dem unzersetzten  $\text{N}_2\text{O}_3$  eine Mischfarbe und bewirkt eine Farbverschiebung von Blau nach Grün. Da bei dieser Erwärmung ein erheblicher Stickoxyddruck auftritt, wurden die Absorptionenaufnahmen in den S. 114 beschriebenen runden Kapillaren durchgeführt.  $\text{N}_2\text{O}_3$  wurde, wie beschrieben, aus  $\text{N}_2\text{O}_4$  durch Reduktion mit  $\text{NO}$  hergestellt. Die Ergebnisse, die mit einer Lösung von 2,07 g  $\text{N}_2\text{O}_3$  in 100 g Toluol erhalten wurden, sind in Tabelle 4 und Fig. 8 zusammengestellt. Man beobachtet eine wesentliche Verbreiterung der Transparenz, deren Maximum jetzt zwischen 504 und 508  $\mu\mu$  liegt.

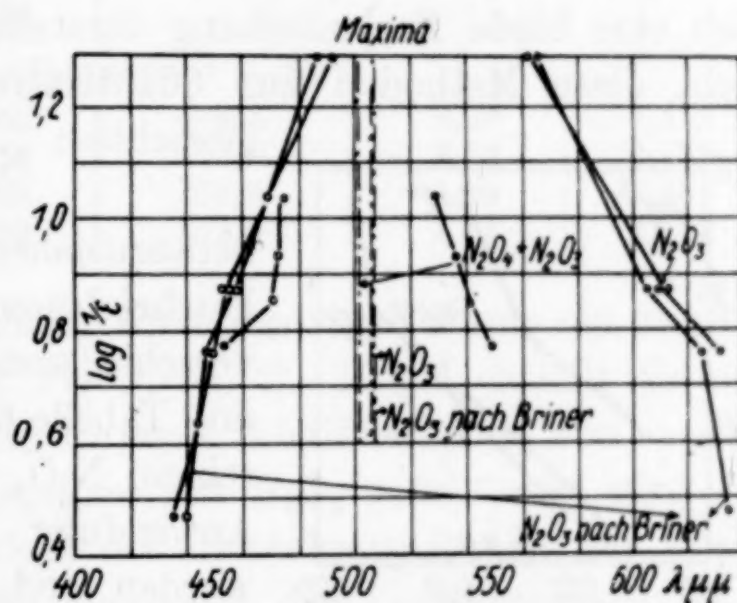


Fig. 8. Lichtabsorption des  $\text{N}_2\text{O}_3$  bei Raumtemperatur

Tabelle 4

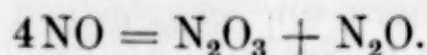
$\text{N}_2\text{O}_3$  in Toluol (Temperatur + 18°), Schichtdicke 3,0 mm;  
Konzentration: 2,07 g  $\text{N}_2\text{O}_3$  in 100 g Toluol, 0,24 Mol  $\text{N}_2\text{O}_3$  je Liter Toluol

Wellenlänge in $\mu\mu$	$\frac{J_0}{J}$	$\log \frac{1}{\epsilon}$	Wellenlänge in $\mu\mu$	$\frac{J_0}{J}$	$\log \frac{1}{\epsilon}$
435,2	10,0	0,477	491,4	1,67	1,30
443,8	5,0	0,633	563,4	1,67	1,30
449,0	3,34	0,758	604,6	2,53	0,872
453,2	2,53	0,872	610,0	2,53	0,872
453,9	2,53	0,872	630,6	3,34	0,758

Maximum 504,0—508  $\mu\mu$ .

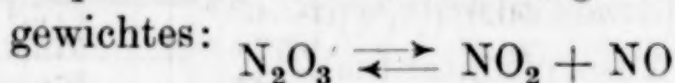
Die Absorption deckt sich an der kurzwelligen Grenze ziemlich genau mit der des tiefgekühlten blauen  $N_2O_3$ , ist jedoch im langwelligen Gebiet um etwa  $100\mu\mu$  verschoben.

Nach BRINER<sup>1)</sup> zerfällt Stickoxyd unter Druck gemäß der Reaktion:



Früher wurde beschrieben, daß in einer Kapillare, die Stickoxyd unter einem Druck von 238 Atü enthält, nach einer Einwirkungs-dauer von einigen Tagen flüssiges  $N_2O_3$  auftritt. Das auf diesem Wege erhaltene Stickstofftrioxyd liefert, in Toluol gelöst, das gleiche Absorptionsbild, wie das synthetische aus  $N_2O_4$  und NO hergestellte Produkt. Beide Produkte nehmen bei Temperaturen um  $-50^\circ$  die tiefblaue Farbe des  $N_2O_3$  an (Tabelle 5).

Durch Hintereinanderschalten von tiefgekühltem  $N_2O_3$  und gelbbraunem  $NO_2$  kann gezeigt werden, daß die Grünfärbung tatsächlich eine bloße Farbmischung darstellt. Es erscheint nicht unmöglich, diese Methoden zur quantitativen Bestimmung des Gleich-



heranzuziehen. Zunächst wurde in der beschriebenen Anordnung reines  $N_2O_4$  bei verschiedener Temperatur untersucht. Fig. 9 und Tabelle 6 enthalten die Werte, die mit reinem  $N_2O_4$  bzw.  $NO_2$  (vgl. S. 122) ohne Anwendung von Lösungsmittel erhalten worden sind. Mit steigender Temperatur wächst die Lichtabsorption in dem Maße, wie das Gleichgewicht:

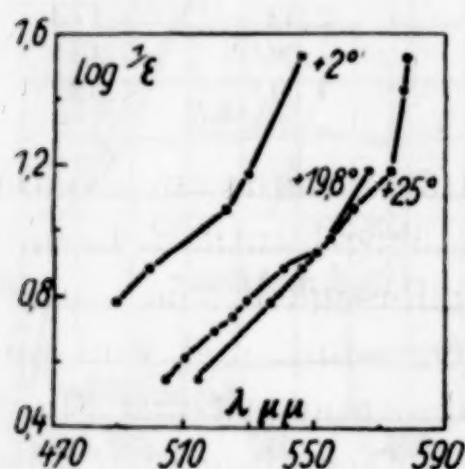


Fig. 9. Lichtabsorption von  $N_2O_4$  bzw.  $NO_2$  bei verschiedenen Temperaturen

Tabelle 5

$N_2O_3$  in Toluol (hergestellt aus NO nach BRINER) bei  $+20^\circ$ ; Schichtdicke 3,0 mm; Konzentration: 1,50 g  $N_2O_3$  in 100 g Toluol

Wellenlänge in $\mu\mu$	$\frac{J^0}{J}$	$\log \frac{1}{\epsilon}$	Wellenlänge in $\mu\mu$	$\frac{J_0}{J}$	$\log \frac{1}{\epsilon}$
440,0	10,0	0,477	564,7	1,67	1,30
443,9	5,0	0,633	605,2	2,53	0,872
455,0	2,53	0,872	610,0	2,53	0,872
458,1	2,53	0,872	624,9	3,34	0,758
487,4	1,67	1,30	635,1	10,0	0,447

Maximum bei  $508,6\mu\mu$

<sup>1)</sup> E. BRINER, Compt. rend. 156 (1913), 228.



zugunsten des gelbbraunen  $\text{NO}_2$  verschoben ist. Die durch die hohe Konzentration verursachte Dämpfung und die geringe Dispersion des Spektrographen sind die Ursache dafür, daß das komplizierte Bandenspektrum des  $\text{NO}_2$  hier zu einer starken Endabsorption verwischt worden ist.

Tabelle 6

Wellenlänge in $\mu\mu$	$\frac{J_0}{J}$	$\log \frac{1}{\epsilon}$	Wellenlänge in $\mu\mu$	$\frac{J_0}{J}$	$\log \frac{1}{\epsilon}$
1. $\text{N}_2\text{O}_4$ ohne Lösungsmittel (Temperatur $+2^\circ$ ), Schichtdicke 6 mm					
489,8	10,00	0,778	529,5	2,53	1,173
495,6	7,60	0,883	545,2	1,51	1,522
522,4	3,34	1,059			
2. $\text{N}_2\text{O}_4$ (Temperatur $+19,8^\circ$ )					
504,2	50,0	0,545	540,1	7,60	0,883
510,4	30,0	0,610	551,8	5,0	0,932
519,0	16,65	0,692	554,2	4,21	0,975
525,4	12,60	0,738	566,0	2,53	1,173
529,4	10,00	0,778			
3. $\text{N}_2\text{O}_4$ (Temperatur $+25^\circ$ )					
514,0	50,0	0,545	572,4	2,53	1,173
537,2	10,0	0,778	573,0	2,53	1,173
546,0	7,6	0,883	576,8	1,66	1,431
650,5	3,34	1,059	578,0	1,51	1,522

Auf den S. 125 beschriebenen Küvettenträger wurde ein zweiter Temperiertrog aufgesetzt (vgl. Fig. 1, Nr. 2). Trog 1 enthält die mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  gefüllte Vierkantkapillare in einer Kühlflüssigkeit von  $-48^\circ$ . Trog 2 enthält die gleiche Kapillare mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  gefüllt und wird auf  $+18,6^\circ$  temperiert. Der Verlauf der Lichtabsorption ist aus Fig. 8 und Tabelle 7 ersichtlich. Das Maximum der Lichtabsorption liegt

Tabelle 7

$\text{N}_2\text{O}_4$  bei  $+18,6^\circ$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$  bei  $-48^\circ$ ; Konzentration: 5,87 g  $\text{N}_2\text{O}_3$  in 100 g Toluol, 0,67 Mol je Liter Toluol; Schichtdicke 12 mm

Wellenlänge in $\mu\mu$	$\frac{J_0}{J}$	$\log \frac{1}{\epsilon}$	Wellenlänge in $\mu\mu$	$\frac{J_0}{J}$	$\log \frac{1}{\epsilon}$
453,6	101,0	0,775	529,4	12,8	1,035
470,0	12,8	1,035	536,4	25,60	0,932
470,8	50,7	0,848	542,2	50,70	0,848
472,6	25,60	0,932	549,1	101,0	0,775
475,1	12,8	1,035			

Maximum 489—495  $\mu\mu$

zwischen 489 und 495  $\mu\mu$ . Offensichtlich ist von den beiden Farbkomponenten bei den gewählten Bedingungen ( $-48^\circ$  bzw.  $+18,6^\circ$ ) mehr  $\text{N}_2\text{O}_3$  vorhanden, als dem Gleichgewicht bei Raumtemperatur

entspricht. Deswegen ist die Absorption der hintereinander geschalteten Verbindungen im langwelligen Gebiet nach kürzeren Wellen verschoben, im kurzwelligen Gebiet stimmen beide mit der Absorption des  $N_2O_3$  bei  $-50^\circ$  überein.

### 7. Besprechung der Ergebnisse

In Fig. 10 sind die Ergebnisse der beschriebenen Messungen zusammengestellt. Der Einfachheit halber ist jeweils das Maximum der Lichtdurchlässigkeit dargestellt worden.

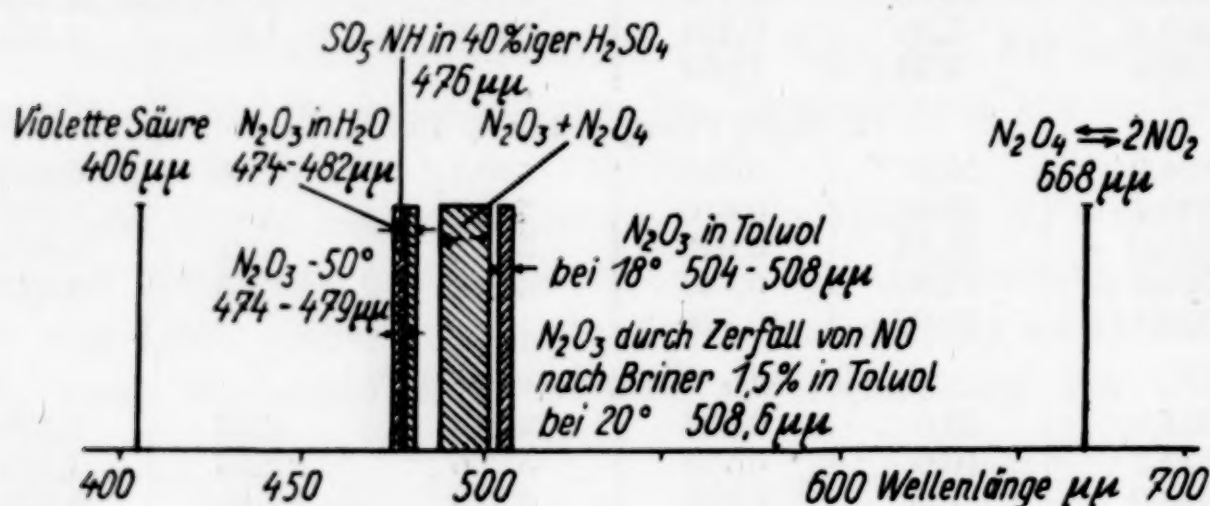


Fig. 10. Zusammenstellung der Transparenzmaxima

Die Absorptionsmessungen, die an den, aus 100%iger  $H_2SO_4$  und NO unter Druck hergestellten, violetten Lösungen durchgeführt wurden, gaben Anlaß dazu, der früher mit „blaue Säure“ bezeichneten Verbindung den Namen violette Säure beizulegen. Das Maximum ihrer Lichtdurchlässigkeit liegt bei  $406 \mu\text{m}$ , mitten im violetten Gebiet. Diese Umbenennung erscheint um so dringlicher, als NORDENGREEN, dessen Anschauung von WAESER<sup>1)</sup> übernommen wurde, diese violette Zwischenverbindung des Bleikammerprozesses mit derjenigen Farbe identifiziert hat, die man beobachtet, wenn Nitrosylschwefelsäure in 40%iger Schwefelsäure gelöst wird. Nachdem HANTZSCH und BERGER<sup>2)</sup> gezeigt haben, daß Nitrosylschwefelsäure nur in 100%iger Schwefelsäure vollkommen beständig ist, und sich aus den Dampfdruckmessungen von BERL und SAENGER<sup>3)</sup> ergeben hat, daß sie in 50%iger Schwefelsäure nahezu vollständig zerfallen ist, kann als feststehend angenommen werden, daß sie in

<sup>1)</sup> Vgl. B. WAESER in LUNGE-WAESER, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. II (1930), 1074, 1217.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH u. K. BERGER, Z. angew. Chem. **190** (1930), 321.

<sup>3)</sup> E. BERL u. H. H. SAENGER, Z. angew. Chem. **202** (1931), 113.



40%iger Schwefelsäure nicht mehr bestehen kann. Sie ist unter diesen Bedingungen vollkommen hydrolysiert:



Die auftretende blaue Färbung ist demnach auf das Hydrolysenprodukt, die salpetrige Säure, zurückzuführen. Die Absorptionsmessungen zeigen, daß die Färbung des Hydrolysenproduktes von der violetten Säure grundverschieden ist. Gegenüber der violetten Säure ist ihre maximale Lichtdurchlässigkeit um  $70 \mu\mu$  nach dem langwelligen Gebiet verschoben. Kühlt man beide Lösungen auf  $-80^\circ$ , so wird diejenige, welche der Einwirkung von NO auf 100%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstammt rot, diejenige, die  $\text{SO}_5\text{NH}$  in 40%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthielt, bleibt blau.

Im ersten Falle, bei der Einwirkung von NO auf 100%ige Schwefelsäure ist violette Säure entstanden, im anderen Falle kommt die blaue Färbung dem Hydrolyseprodukt der Nitrosylschwefelsäure zu, über das später gesprochen wird. Beide Produkte sind in der Art ihrer Entstehung und in ihrer Farbe grundverschieden.

MANCHOT und LINCKH<sup>1)</sup> haben durch Reduktion von Nitrosylschwefelsäure mit wäßriger schwefliger Säure eine Blaufärbung erzeugt und spektroskopisch untersucht. Sie beobachten ein Absorptionsspektrum, dessen Transparenzmaximum zwischen 490 und  $495 \mu\mu$  liegt. Es stimmt demnach nahezu mit demjenigen überein, das aus  $\text{SO}_5\text{NH}$  in 40%iger Schwefelsäure erhalten wurde. Von der violetten Säure ist die von MANCHOT untersuchte gefärbte Lösung um  $90,0 \mu\mu$  verschieden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei dem hohen Wassergehalt der Lösung — MANCHOT und LINCKH haben mit wäßrigem  $\text{SO}_2$  reduziert und stufenweise mit 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdünnt — eine weitgehende Hydrolyse der anfänglich vorhandenen Nitrosylschwefelsäure stattgefunden hat, so daß bei der anschließenden Farbmessung nicht violette Säure, sondern das Hydrolyseprodukt der Nitrosylschwefelsäure vorlag.

SCHLESINGER und SALATHE<sup>2)</sup> haben Absorptionsspektren der violetten Säure aufgenommen, die sie aus  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Hg einerseits, aus  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in konzentrierter Schwefelsäure andererseits hergestellt haben. Der Überschuß an Reduktionsmittel gestattet bei dieser Arbeitsweise, auch ohne Anwendung von Druck violette Säure wenigstens für kurze Zeit beständig zu erhalten. Die

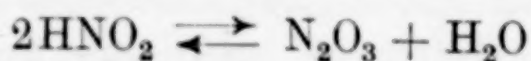
<sup>1)</sup> E. LINCKH, Dissertation München 1924.

<sup>2)</sup> H. J. SCHLESINGER u. A. SALATHE, Journ. Am. chem. Soc. **45** (1923), 1863.

in unserer Arbeit aus den reinen Komponenten ohne Anwesenheit systemfremder Reduktionsmittel —  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_2$  liegen nur in untergeordneten Mengen als Produkte einer Sekundärreaktion vor — hergestellte violette Säure stimmt in ihrer Lichtabsorption mit dem Befunde von SCHLESINGER und SALATHE gut überein. Beide Spektren zeigen maximale Transparenz nahezu an der gleichen Stelle, steilen Anstieg der Absorption im kurzwelligen, sehr flachen Anstieg im langwelligen Gebiet. In einem Falle, bei Reduktion mit Hg, finden SCHLESINGER und SALATHE ein Band bei  $520\mu$ , während es bei Anwendung von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  als Reduktionsmittel nicht beobachtet wird. Ob es tatsächlich vorhanden ist, oder ob es sich um eine flach ansteigende Endabsorption handelt, kann wegen des geringen Auflösungsvermögens, welches der hier angewendeten Methode eigen ist, nicht entschieden werden.

Die Hydrolyseprodukte der Nitrosylschwefelsäure sind von HANTZSCH mit SCHMIDT und SPERLING<sup>1)</sup> bezüglich ihrer *U-V*-Absorption untersucht worden. Es wurde festgestellt, daß verdünnte Schwefelsäure, sowie Wasser, das Stickstoffperoxyd in gleicher Weise zersetzen. In beiden Fällen entstehen die gleichen Solvate des Stickstoffperoxyds. Bei der Untersuchung des reinen  $\text{N}_2\text{O}_3$  finden die genannten Autoren, daß selbst in tiefgekühlten Lösungen neben der blauen Farbe des  $\text{N}_2\text{O}_3$  das Bandenspektrum des  $\text{N}_2\text{O}_4$  auftritt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß auch unter diesen Bedingungen  $\text{N}_2\text{O}_3$  zum Teil in  $\text{N}_2\text{O}_4$  und NO zerfallen ist.

Die Untersuchung des  $\text{N}_2\text{O}_3$  im sichtbaren Gebiet bei tiefen Temperaturen hat ergeben, daß die auftretende tiefe Blaufärbung hinsichtlich ihres Maximums und ihrer Absorptionsgrenzen vollkommen identisch mit derjenigen ist, die die Hydrolyseprodukte der Nitrosylschwefelsäure und des  $\text{N}_2\text{O}_3$  aufweisen (vgl. Fig. 10). Diese Übereinstimmung deutet darauf hin, daß sowohl in der wäßrigen und schwefelsauren, als auch in der Toluollösung die gleiche farbtragende Verbindung des Stickstoffs vorliegt. Da freie salpetrige Säure schwerlich gefärbt sein dürfte, kann mit HANTZSCH und BERGER (l. c.) angenommen werden, daß in Lösungen, die viel  $\text{N}_2\text{O}_3$  enthalten, das Gleichgewicht:



stark zugunsten des blauen Salpetrigsäureanhydrids verschoben ist.

<sup>1)</sup> W. SCHMIDT, Dissertation Leipzig 1923; SPERLING, Dissertation Leipzig 1925.



Da die Lichtabsorption dieses Salpetrigsäureanhydrids grundsätzlich von der aus NO und Schwefelsäure synthetisch hergestellten violetten Säure verschieden ist, ist erneut bewiesen, daß aus den an der Bleikammerreaktion teilnehmenden Stoffen, dem Stickoxyd und der Schwefelsäure, unabhängig von der Anwesenheit höherer Stickoxyde, die violette Säure entsteht.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, ferner der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule zu Darmstadt sind wir für die Überlassung von Apparaturen und andersartigen Mitteln zu großem Danke verpflichtet, ebenso auch der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Oppau, im speziellen Herrn Direktor Dr. Ing. e. h. LAPPE für die Zurverfügungstellung von größeren Mengen flüssigen Stickstoffs.

**Darmstadt, Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1933.

## Die Ermittlung des Molybdän- und Wolframgehaltes von Gesteinen

Von G. v. HEVESY und R. HOBBIÉ.

Die quantitative Bestimmung von Elementen, die in Gesteinen nur in kleineren Mengen vorhanden sind, erfolgt am einfachsten mit Hilfe der röntgenspektroskopischen Sekundäranalyse. Handelt es sich um etwa unter 0,01 Gewichtsprozent liegende Konzentrationen, so wird man beim jetzigen Stand der erwähnten Methode das gesuchte Element in den meisten Fällen zweckmäßig erst chemisch anreichern. Die chemische Anreicherung erfolgt auf einfache Weise, wenn das zu bestimmende Element einem anderen in größeren Mengen vorhandenen oder zugesetzten quantitativ folgt und das letztere leicht abtrennbar ist. So folgen Niob und Tantal dem Titan und lassen sich mit dem letztgenannten Element leicht quantitativ abscheiden. Molybdän und Wolfram zeigen dagegen kein solch einfaches Verhalten und es war deshalb erforderlich, einen Arbeitsgang ausfindig zu machen, der eine quantitative und weitgehende Anreicherung der genannten Elemente gestattet. Der letzte Schritt, die quantitative Ermittlung des Molybdäns und Wolframs, erfolgte dann zum Teil auf kolorimetrischem, zum Teil auf röntgenspektroskopischem Wege.

### Methoden, die zu keiner quantitativen Anreicherung führen

Um die in Frage kommenden Anreicherungsverfahren auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, wurden künstliche Gemische hergestellt, deren Zusammensetzung etwa der durchschnittlichen Zusammensetzung der Eruptivgesteine entsprach. Diesen Mischungen Molybdän- und Wolfram-freier Substanzen wurden genau bekannte Einwaagen an  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  zugesetzt, sorgfältig homogenisiert und darauf versucht, die Einwaagen auf einem geeigneten Trennungs- und Anreicherungswege zurückzugewinnen.

Das verwendete Wolframpräparat war „Wolframsäure reinst“ von Merck. An Verunreinigungen wurde darin nur eine Spur Molybdän gefunden. Der im  $\text{HCl}$ -Strom nicht flüchtige Rückstand wurde zu



1,07‰ bestimmt. Reine  $\text{MoO}_3$  wurde nach der Vorschrift von LIEBERT<sup>1)</sup> aus reinem  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  mit Königswasser hergestellt. Der mit HCl nicht flüchtige Rückstand betrug 1,1‰.

Neben den allgemein bekannten qualitativen Reaktionen auf Wolfram und Molybdän wurden benützt:

1. Die Bildung violetter Schlieren beim Eintropfen von Molybdat- bzw. Wolframatlösungen in eine wässrige Lösung von Rhodamin B.<sup>2)</sup> Empfindlichkeit 0,0005 mg pro Tropfen Lösung.

2. Die Violettfärbung, die mit Kalium-Xanthogenatlösung versetzte und angesäuerte Molybdatlösungen geben.<sup>3)</sup> Empfindlichkeit  $10^{-7}$  g.

3. Die Rotfärbung, die eine schwefelsaure Phenylhydrazinlösung bei Zugabe von Molybdatlösung und Erwärmen zeigt.<sup>4)</sup> Empfindlichkeit  $10^{-5}$  g.

Mit Rücksicht auf die S. 140 beschriebenen Aufschlüsse von Gesteinen wurden einige Tiegelmaterialien untersucht, teils auf Freiheit von Wolfram und Molybdän, teils auf Widerstandsfähigkeit gegen verschiedene Schmelzen.

Die verschiedensten Stoffe, auch V 2 A-Stahl, erwiesen sich als zu wenig widerstandsfähig gegen saure und alkalische Schmelzen. Sehr gute Erfahrungen aber wurden mit Reinnickeltiegeln und NaOH als Aufschlußmittel gemacht. Sie stimmen völlig überein mit den kürzlich von O. BRUNCK und K. HÖLTJE<sup>5)</sup> mitgeteilten Ergebnissen. Der Gehalt des Tiegelmaterials an Wolfram und Molybdän betrug weniger als  $10^{-4}$  g/g. Auch das Aufschlußmittel erwies sich als einwandfrei.

#### Versuch einer Anreicherung auf nassem Wege

Um bequem möglichst große Gesteinsmengen aufarbeiten zu können, versuchten wir zuerst, die Konzentrierung der gewünschten Elemente auf nassem Wege durchzuführen. Zunächst sollte geklärt werden, ob kleine  $\text{MoO}_3$ - und  $\text{WO}_3$ -Mengen quantitativ von Kieselsäure festgehalten würden, die in der bei analytischem Arbeiten üblichen Weise abgeschieden wurde. Es wird zwar schon von BERZELIUS<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> E. LIEBERT, Diss. Halle 1891.

<sup>2)</sup> E. EEGRIWE, Z. Anal. Chem. **70** (1927), 73.

<sup>3)</sup> S. MALOVAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **108** (1919), 73.

<sup>4)</sup> E. MONTIGNIE, Chem. Zbl. **1930**, I, 2281; Bull. Soc. chim. France (4) **47** (1930), 128.

<sup>5)</sup> O. BRUNCK u. K. HÖLTJE, Z. angew. Chem. **45** (1932), 331.

<sup>6)</sup> R. ABEGG, Handb. **4** 1,2, S. 564.

angegeben, daß nicht geprühte  $\text{MoO}_3$  in Mineralsäuren merklich löslich ist; BERNHARDI-GRISSEON<sup>1)</sup> fand ferner, daß sich in 4%iger  $\text{HCl}$  selbst beim Kochen keine merkliche Menge von  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  löst. Demnach konnte man hoffen, daß die Kieselsäure  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  völlig einhüllen und schützen würde. Damit wäre dann die chemische Aufgabe erledigt gewesen, da es beabsichtigt war, das so erhaltene Präparat direkt einer Röntgenanalyse zu unterwerfen. Zur Prüfung des Verfahrens haben wir jeweils etwa 5 g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  in heißem Wasser gelöst und nach Zusatz von  $\text{MoO}_3$  in fallenden Konzentrationen die Kieselsäure in der üblichen Weise mit  $\text{HCl}$  abgeschieden. Bei Behandlung des trockenen Rückstands mit heißer verdünnter Salzsäure zeigte sich, daß auch bei einem Molybdängehalt von nur 0,1‰ noch Molybdän im Filtrat nachzuweisen war.

Darauf wurde der umgekehrte Weg versucht: Aus Natriumsilikat-Lösung wurde nach Zusatz bekannter  $\text{WO}_3$ - und  $\text{MoO}_3$ -Mengen mit  $\text{HCl}$  das Kieselsäure-Gel erzeugt und dieses mit heißer 4 n- $\text{HCl}$  gründlich ausgewaschen. Im Filtrat wurden nach Einengen und Entfernung der Salzsäure Wolfram und Molybdän als Quecksilbersalze bestimmt.

Wie Tabelle 1 zeigt, gelang es in keinem Falle, die Einwaage zurückzugewinnen.

Tabelle 1

Extraktionsversuche eines Mo- und W-haltigen Kieselsäuregels mit Salzsäure

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5
Menge des $\text{SiO}_2$ in g . . . . .	40	20	30	30	20
Einwaage $\text{MoO}_3$ und $\text{WO}_3$ in % der Gesamtmenge . . . . .	0,01	0,995	0,378	1,49	1,15
Zurückgehaltene % der Ein- waage an $\text{MoO}_3$ und $\text{WO}_3$ .	0	45,4	9,7	15,6	33,1

Die Versuche, die gewünschten Elemente als Alkaliwolframate bzw. Molybdate aus dem Gel auszuwaschen, schlugen ebenfalls fehl. Tabelle 2 zeigt die Versuche mit Ammonhydroxyd als Waschflüssigkeit, die unter den verschiedensten Bedingungen angestellt wurden. Der Ersatz von Ammonhydroxyd durch Kalilauge änderte am Ergebnis nichts.

Die beschriebenen Versuche zeigten, daß es nicht möglich ist,  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  aus Gelen, die aus einer Mischung von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bestehen, mit alkalischen Waschflüssigkeiten quantitativ auszuwaschen. Wenn nun weniger die  $\text{SiO}_2$  als das  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und

<sup>1)</sup> BERNHARDI-GRISSEON, Diss. Berlin 1910, S. 10.



Tabelle 2  
Extraktionsversuche mit alkalischen Waschmitteln

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5	6	7
Mischung in g . . . .	30	30	30	30	30	30	30
‰-Gehalt d. Mischung an WO <sub>3</sub> und MoO <sub>3</sub>	0,114	0,102	0,095	0,091	0,096	0,105	0,137
P <sub>H</sub> d. Fällungsalkalien	stark	mittel	stark	schwach	stark	schwach	stark
Temp. d. Fällung . .	heiß	heiß	kalt	kalt	heiß	kalt	kalt
Konz. d. Waschwassers in ‰ NH <sub>3</sub> . . . .	20	15	20	5	20	5	5
Menge Waschwasser in cm <sup>3</sup> . . . . .	2000	2000	1500	2500	2000	1500	2000
Temp. d. Filtration u. d. Auswaschens . .	kalt	heiß	kalt	kalt	heiß	kalt	heiß
Best.-Meth. f. WO <sub>3</sub> u. MoO <sub>3</sub> . . . . .	Hg <sup>+</sup> - Salz	Hg <sup>+</sup> - Salz	Hg <sup>+</sup> - Salz	Hg <sup>+</sup> - Salz	Benz. <sup>1)</sup> chl.hyd.	Pb <sup>++</sup> - Salz <sup>2)</sup>	Pb <sup>++</sup> - Salz <sup>2)</sup>
WO <sub>3</sub> u. MoO <sub>3</sub> zurück d. h. ‰ der Einwaage	0,0253 75,8	0,0185 60,5	0,0173 60,9	0,0103 33,0	0,0158 55,0	0,0103 32,7	0,0200 48,6

Al(OH)<sub>3</sub> den Mißerfolg verursacht hatten, so versprach eine Methode mehr Erfolg, die sich der in saurer Lösung beständigen und leicht löslichen Komplexe des Wolframs und Molybdäns bediente. Mittels eines solchen Verfahrens hätten vielleicht Wolfram und Molybdän zusammen mit Aluminium und Eisen aus der SiO<sub>3</sub> entfernt und dann an anderer Stelle des Trennungsganges angereichert werden können. In der gleichen Weise wie bisher haben wir dann versucht, Wolfram und Molybdän mittels in saurer Lösung beständiger Komplexe aus dem Gel herauszuholen, und zwar wurden unter wechselnden Bedingungen von Temperatur, Konzentration und P<sub>H</sub> der Waschflüssigkeiten zunächst Phosphorsäure und dann Oxalsäure verwendet. Wie wenig auch diese Methoden befriedigten, zeigen die Tabellen 3 und 4.

Tabelle 3  
Extraktion mit Phosphorsäure

Nr. des Versuchs	1	2	3
Menge SiO <sub>2</sub> in g . . . . .	20	25	10
Menge WO <sub>3</sub> in ‰ der SiO <sub>2</sub> . . .	1,60	2,15	4,15
Auswaage WO <sub>3</sub> in ‰ der Einwaage	22,3	6,00	22,2

Tabelle 4  
Extraktion mit Oxalsäure

Nr. des Versuchs	1	2
Menge SiO <sub>2</sub> in g . . . . .	20	15
Menge WO <sub>3</sub> in ‰ der SiO <sub>2</sub> . . .	3,56	4,90
Auswaage WO <sub>3</sub> in ‰ der Einwaage	2,98	5,13

<sup>1)</sup> G. v. KNORRE, Ber. 38 (1905), 783.  
<sup>2)</sup> B. STREBINGER, Chem. Zbl. 89 (1918), 378.

Wenn dieser Mißerfolg der Gewinnung von Molybdän und Wolfram mittels der genannten Säuren von der Größe der gebildeten Komplexionen herrührt, dann darf man einen besseren Erfolg erwarten, wenn man einfache, leicht lösliche W- und Mo-Verbindungen benützt. Nun zeigte schon BERNARDI-GRISSEN<sup>1)</sup>, daß  $\text{WO}_3$  in absolut alkoholischer  $\text{HCl}$  gut löslich ist. Es sollte daher versucht werden:

1. ob auch die Löslichkeit der  $\text{MoO}_3$  in absolut alkoholischer  $\text{HCl}$  ausreichend groß sei, und wenn das zutrifft,
2. ob es möglich sei, mit diesem Lösungsmittel  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  quantitativ aus Schmelzkuchen von Gesteinsaufschlüssen zu gewinnen.

Zuerst wurden Lösungsversuche an  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  ausgeführt, Genaue Einwaagen der Oxyde mit je  $10 \text{ cm}^3$  absolut alkoholischer Salzsäure bei  $8^\circ$  und bei  $25^\circ$  einige Stunden geschüttelt, dann filtriert und der Rückstand sowie im Filtrat der gelöste Anteil gravimetrisch als  $\text{WO}_3$  bzw.  $\text{MoO}_3$  bestimmt. Bei der Lösung in alkoholischer  $\text{HCl}$  färbten sich die Mo-Lösungen intensiv grün. Wir haben zunächst festgestellt, daß  $100 \text{ cm}^3$  absolut alkoholischer  $\text{HCl}$  das folgende Lösungsvermögen haben:

bei $8^\circ$	6,0 g $\text{WO}_3$	5,7 g $\text{MoO}_3$
bei $25^\circ$	6,1 g $\text{WO}_3$	5,8 g $\text{MoO}_3$

Darauf wurden Extraktionsversuche wie folgt ausgeführt:

Nach Zugabe der Einwaagen von Molybdän- und Wolframtrioxyd zu einer bekannten in Lösung befindlichen Natriumsilikatmenge haben wir mit Salzsäure die Kieselsäure freigemacht, abfiltriert und dann scharf getrocknet. Das staubtrockene Pulver wurde einige Stunden mit absolut alkoholischer Salzsäure am Rückfluß erhitzt und dann nach Filtration die Wolfram- und Molybdänmenge im Filtrat bestimmt. Auch dieses Verfahren ist, wie Tabelle 5 zeigt, unbrauchbar.

Tabelle 5  
Lösungsversuch mit absolut alkoholischer Salzsäure

Nr. des Versuchs	1	2	3
$\text{SiO}_2$ in g . . . . .	25	20	20
$\text{MoO}_3$ und $\text{WO}_3$ in % der $\text{SiO}_2$ .	0,9	1,1	2,2
$\text{MoO}_3$ und $\text{WO}_3$ in % der Einwaage	56,2	14,4	57,7

So blieb als letzte Möglichkeit ein Sublimationsverfahren. Es ist in den bisherigen Versuchen gezeigt worden, daß die Kieselsäure

<sup>1)</sup> F. BERNARDI-GRISSEN, l. c.



stets einen Teil der  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$  festhält, daß aber der Rest frei in Lösung geht. Wandte man nun ein Fällungsmittel an, das unter den betreffenden Bedingungen den frei in Lösung befindlichen Anteil von Wolfram und Molybdän ausfällt, so konnte man hoffen, daß der Niederschlag von der Kieselsäure adsorbiert werden würde. Ferner war anzunehmen, daß man der Kieselsäure die gesamte  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  durch Sublimation würde entziehen können. Das bisher benützte Hg kam als Fällungsmittel nicht in Frage, weil es zusammen mit Wolfram und Molybdän sublimiert wäre und dadurch bei weiterer Anreicherung im Sublimat gestört hätte.

Als erstes Fällungsmittel diente Blei. Die Löslichkeit des  $\text{PbMoO}_4$  ist so gering, daß diese Verbindung zu einer quantitativen Molybdänbestimmung benützt werden kann; auch das  $\text{PbWO}_4$  ist recht schwer löslich.

Wie in den bisherigen Versuchsreihen wurde  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  in heißem Wasser gelöst, der alkalischen Lösung die Einwaagen an  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  zugesetzt, dann mit  $\text{HNO}_3$  das Silikat zersetzt und, nachdem mit  $\text{NH}_3$  schwach alkalisch gemacht war, ein Überschuß von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zugegeben. Dann wurde filtriert und der Rückstand, ohne ihn auszuwaschen, bei  $110^\circ$  getrocknet. Das trockene Pulver wurde bei etwa  $500^\circ$  im HCl-Strom sublimiert und das Sublimat in Wasser aufgefangen. Diese wäßrige Lösung wurde eingeeengt und in ihr Wolfram und Molybdän als Trioxyde bestimmt.

Wie die folgenden Werte zeigen, befriedigte das Verfahren bei nicht zu kleinen Konzentrationen; ferner mußte noch aufgeklärt werden, warum einzelne Versuche eine zu hohe Auswaage lieferten.

Tabelle 6  
Sublimationsmethode mit Blei

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5
$\text{SiO}_2$ in g . . . . .	20	25	20	20	20
$\text{WO}_3$ und $\text{MoO}_3$ zusammen in g . . . . .	0,2142	0,1940	0,0220	0,0307	0,0166
d. h. $\%$ der $\text{SiO}_2$ . . .	1,07	0,77	0,11	0,15	0,08
Differenz zwischen Ein- und Auswaage in g .	-0,0042	-0,0008	+0,0023	-0,0199	+0,0020

Es zeigte sich, daß die letztere auf ein Mitsublimieren von Pb zurückzuführen war und daß das Versagen des Verfahrens bei geringen Mengen von Wolfram und Molybdän davon herrührt, daß die Kieselsäure beim Trocknen sich so fest zusammenballt, daß auch der HCl-Strom nicht fähig ist, diese Elemente herauszuholen. Daher wurde

das Pb durch Ba ersetzt und die Schrumpfung des Kieselsäuregels durch Azetonzusatz möglichst verhindert.

Nach günstig verlaufenen Vorversuchen, mit reinem Kieselsäuregel als Grundsubstanz wurde das Verfahren mit einer Grundsubstanz wiederholt, die auch Eisen, Aluminium und die übrigen Komponenten eines Gesteins enthielt. Die befriedigenden Ergebnisse zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7  
Sublimationsmethode mit Barium

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5
Grundmischung in g . . .	30	40	40	40	40
WO <sub>3</sub> und MoO <sub>3</sub> in g . . .	0,2335	0,0144	0,0040	0,0042	0,0037
WO <sub>3</sub> und MoO <sub>3</sub> in ‰ der Grundmischung . . .	0,785	0,036	0,001	0,001	0,001
Auswaage in g . . . . .	0,2330	0,0140	0,0008	0,0040	0,0032
Differenz in mg . . . . .	0,5	0,5	3,2	0,2	0,5
‰ Fehler . . . . .	0,215	0,285	80,0	0,5	15,6

#### Endgültiges Verfahren

Das endgültig benutzte Verfahren gestaltete sich wie folgt:

Die feingepulverten Gesteine wurden mit Ätznatron aufgeschlossen, die Schmelzkuchen in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, um vorhandenes Carbonat zu zerstören und Wolfram sowie Molybdän mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zur 6wertigen Stufe oxydiert. Nach Zugabe von überschüssiger Bariumchloridlösung wurde mit Natriumhydroxydlösung gefällt, sofort filtriert und der Filtrationsrückstand durch mehrmaliges Verrühren mit Azeton und Filtrieren entwässert. Darauf wurde er noch acetonefeucht in ein Supremaxrohr gebracht, die Luft im Rohr durch Chlorwasserstoff verdrängt und langsam angeheizt, bis alles Azeton abdestilliert war. Das Azeton sammelte sich in einer mit Schliff angesetzten Vorlage, aus der es nach Beendigung der Destillation abgelassen wurde. Erst dann wurde der Chlorwasserstoffstrom durch einen Chlorstrom ersetzt und die Temperatur des Rohres langsam auf 600° gesteigert. Vorzeitiges Einleiten von Chlor kann wegen der Reaktion mit Azetondampf zu heftigen Explosionen führen. Das Sublimat, das neben dem gesamten Wolfram und Molybdän große Mengen von Eisen und Aluminium enthielt, wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der Lösung das Molybdän mit Kupfer als Spurenfänger als Sulfid gefällt. Nach Filtration haben wir die Sulfide in Lösung gebracht, das Kupfer elektrolytisch entfernt und das Molybdän nach weitgehendem Einengen der Lösung kolorimetrisch bestimmt, wie nachstehend beschrieben. Das wolfram-



haltige Filtrat der Sulfidfällung wurde alkalisch gemacht, eingedampft, getrocknet und in diesem Rückstand das Wolfram röntgenspektroskopisch bestimmt. Nach Beendigung der Arbeit wurde zwar ein kolorimetrisches Verfahren für kleine Mengen von Wolfram bekannt, das jedoch nur bei Abwesenheit von Molybdän brauchbar ist.<sup>1)</sup> Es lag nahe, das beschriebene Anreicherungsverfahren auch auf andere Elemente anzuwenden, die flüchtige Chloride bilden. Die zu hohe Auswaage in Tabelle 6, Nr. 3 und 5, veranlaßte einen Versuch mit Blei. Er wurde mittels radioaktiven Indikators durchgeführt, indem 10 g Gesteinspulver mit einer bekannten Radium D-Menge versetzt und dem Anreicherungsgefaß unterworfen wurden. Es gelang jedoch nicht, die Aktivität und damit das Blei im Sublimat wiederzufinden. Erfolgreich waren dagegen die Versuche bei Vanadium. Die Anreicherung dieses Elementes wurde auf diesem Wege durchgeführt.<sup>2)</sup>

#### Kolorimetrische Bestimmung des Molybdäns

Da sehr empfindliche Farbreaktionen auf Molybdän bekannt sind, lag es nahe, sie zu einer kolorimetrischen Bestimmungsmethode für kleine Molybdänmengen auszuarbeiten. Die Messungen wurden mit einem Keilkolorimeter nach AUTENRIETH-KÖNIGSBERGER ausgeführt. Zuerst wurde die violette Färbung benutzt, die entsteht, wenn mit Kaliumxanthogenat versetzte Molybdatlösungen angesäuert werden.<sup>3)</sup> Der Farbstoff ist in einigen organischen Lösungsmitteln löslich, aber nicht lange beständig. Ferner wirkt nachteilig, daß die Farbstärke bei gleicher Molybdänmenge mit der Xanthogenat-Konzentration veränderlich ist, und besonders, daß Farbstärke- und ton stark  $P_H$ -abhängig sind. Diese Mißstände fallen fort bei der Reaktion mit Phenylhydrazin-Schwefelsäure<sup>4)</sup>, die einen beständigen und klar in Wasser löslichen roten Farbstoff ergibt. Die Eignung des Verfahrens wurde dadurch erwiesen, daß bekannte Molybdänmengen in der folgenden Weise mit dem Reagens versetzt wurden: 1,5 cm<sup>3</sup> der MoO<sub>4</sub>-haltigen Lösung haben wir mit 0,5 cm<sup>3</sup> der nach der Vorschrift<sup>4)</sup> bereiteten Reagenslösung versetzt, 15 Min. auf 80° gehalten, 30 Min. lang abgekühlt und dann kolorimetriert. Der Keil wurde mit einer ebenso bereiteten roten Lösung passender Konzen-

<sup>1)</sup> F. FEIGL u. P. KRUMHOLZ, Z. angew. Chem. 45 (1932), 674.

<sup>2)</sup> Vgl. G. v. HEVESY, E. ALEXANDER u. K. WÜRSTLIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 194 (1930), 316.

<sup>3)</sup> S. L. MALOWAN, l. c.

<sup>4)</sup> E. MONTIGNIE, l. c.

tration ein für allemal gefüllt. Trug man die Molybdäankonzentrationen gegen die Kolorimeterstellung graphisch auf, so erhielt man bei ein und derselben Keilfüllung stets die von der Theorie geforderte Gerade. Bei passender Wahl der Keilflüssigkeit und sorgfältiger Bereitung einer farblosen Reagenslösung gelingt es leicht, Bestimmungen für Molybdängehalte zwischen 5 mg und 0,05 mg auszuführen.

Nach dem geschilderten Verfahren wurde eine Reihe von Gesteinen bzw. Gesteinsmischungen untersucht, für deren Beschaffung wir Herrn Prof. Dr. SCHNEIDERHÖHN und Herrn Prof. Dr. CISSARZ zu großem Dank verpflichtet sind. Die in den Gesteinen gefundenen Wolfram- und Molybdänmengen zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 8  
Wolfram- und Molybdängehalt verschiedener Gesteine

Gesteinsart	Einwaage in g	W-Menge in g/g	Mo-Menge in g/g
1. Mischung von 7 Begleitgesteinen des Erzgangs einer Zinnwalder Zinngrube . . . . .	26,1215		$7 \cdot 10^{-4}$
2. Mischung von 4 Gangerzen derselben Grube . . . . .	30,0845		$3,9 \cdot 10^{-3}$
3. Mischung von 6 Gangerzen einer Zinngrube in Otjimbojo (Südwestafrika) . . . . .	16,8815		$1,36 \cdot 10^{-3}$
4. Mischung von 6 Gangerzen einer anderen Zinngrube in Otjimbojo	16,5602		$1,83 \cdot 10^{-3}$
5. Saurer Schluchsee-Granit (Schwarzwald) . . . . .	270	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
6. Mischung von 282 Eruptivgesteinen <sup>1)</sup> . . . . .	210	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
7. Gemisch aus 67 Gabbros und Noriten sehr verschiedener Herkunft . . . . .	150	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$

Die obigen Zahlen zeigen, daß Wolfram in den durchschnittlichen Eruptivgesteinen häufiger ist als Molybdän. Es ist von Interesse, das Häufigkeitsverhältnis Molybdän/Wolfram mit dem der Nachbar-elementenpaare zu vergleichen. Man findet dann, daß, während Hafnium mit nahezu zwei Zehnerpotenzen seltener ist als Zirkonium, das Tantal nur etwa zweimal seltener ist als Niob und das Wolfram bereits fast zweimal häufiger ist als Molybdän, und soweit Aufklärungen über das Rhenium/Masuriumverhältnis vorliegen, scheint

<sup>1)</sup> Die genaue Zusammensetzung dieser Mischung von Intrusivgesteinen der kaledonischen und varistischen Formation Mitteleuropas s. bei G. v. HEVESY, Chemical Analysis by X-rays and its Applications, New York 1932, p. 270.



Rhenium schon erheblich häufiger zu sein als sein leichteres Homologes, das Masurium. Es findet demnach ein Gang im Häufigkeitsverhältnis homologer Elementenpaare im genannten Gebiet zugunsten der schwereren Elemente statt.

V. M. GOLDSCHMIDT<sup>1)</sup> zählt Molybdän zu den ausgeprägt siderophilen Elementen, betrachtet Wolfram dagegen nur bedingt siderophil; in guter Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht die Feststellung von J. und W. NODDACK, wonach die Eisenmeteorite mehr Molybdän als Wolfram enthalten, wogegen in den Steinmeteoriten Wolfram das häufigere Element ist. Soweit sie in der Lithosphäre auftreten, findet sich Molybdän eher in den Pegmatitgängen, wogegen Wolfram eher in den Produkten pneumatolytischer Mineralbildung anzutreffen ist.<sup>2)</sup>

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Häufigkeit von Molybdän und Wolfram in Eruptivgesteinen, Stein- und Eisenmeteoriten.

Tabelle 9

In je 1 g	Eruptivgestein	Steinmeteorit <sup>3)</sup>	Eisenmeteorit <sup>3)</sup>
Molybdän . .	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$
Wolfram . .	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$

Wie aus Tabelle 9 ersichtlich, ist das Häufigkeitsverhältnis Wolfram/Molybdän in den Eruptivgesteinen nicht wesentlich verschieden von dem der Steinmeteorite. In den Eisenmeteoriten ist zwar Molybdän häufiger als Wolfram, ohne jedoch das kosmische Häufigkeitsverhältnis der zwei Elemente so stark zu verschieben, daß das Molybdän das häufigere Element würde. Denn bei der Berechnung aus meteoritischen Daten legt man den Eisenmeteoriten ein statistisches Gewicht von nur etwa 1, den Steinmeteoriten dagegen von etwa 2 zu. Auf Grund dieser Annahme berechnet sich das kosmische Häufigkeitsverhältnis W : Mo zu 1,8.

Während in der Literatur keine näheren Angaben über den Molybdän- und Wolframgehalt von Gesteinen vorliegen, hat H. TER MEULEN<sup>4)</sup> ausführliche Untersuchungen über den Gehalt von Bodenpflanzen, tierischen Organen und Quellen an Molybdän angestellt. Er findet z. B. in 7 Millionen Gewichtsteilen Tabakasche 1 Gewichts-

<sup>1)</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochem. Verteilungsgesetze*, Kristiania 1923.

<sup>2)</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, *Naturwissenschaften* 18 (1930), 11.

<sup>3)</sup> J. u. W. NODDACK, *Naturwissenschaften* 18 (1930), 761.

<sup>4)</sup> H. TER MEULEN, *Nature* 130 (1932), 966.

teil Molybdän und findet einen Parallelismus zwischen der Fruchtbarkeit und dem Molybdängehalt des Bodens.

#### **Zusammenfassung**

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das die quantitative Anreicherung und Bestimmung von Molybdän und Wolfram ermöglicht. Die Anreicherung erfolgt durch ein Sublimationsverfahren. Der mittlere Molybdängehalt von Eruptivgesteinen wird zu  $1,5 \cdot 10^{-5}$ , der des Wolframs zu  $6,9 \cdot 10^{-5}$  gefunden. Wolfram ist demnach in Eruptivgesteinen 4,5mal häufiger als Molybdän.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung dieser Untersuchung verbindlichst gedankt.

**Freiburg i. Br.,** Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1933.



Über Metallcarbonyle. XIX.<sup>1)</sup>

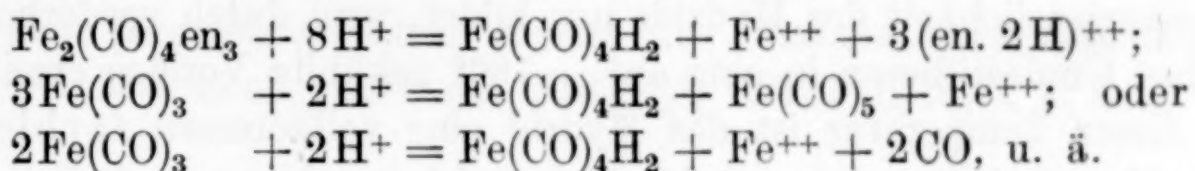
## Über Eisencarbonylwasserstoff

Von W. HIEBER und H. VETTER

Mit 3 Figuren im Text

## Darstellung und physikalische Eigenschaften des Eisencarbonylwasserstoffs

Die Bildungsweise des Eisencarbonylwasserstoffs erfolgt, wie in früheren Abhandlungen gezeigt wurde, hauptsächlich nach zwei Reaktionen. Er entsteht zunächst bei der Säurezersetzung der substituierten Eisencarbonyle<sup>2)</sup>, die dadurch als „reine Koordinationsverbindungen“ gekennzeichnet werden, z. B.:



Der Wasserstoff wird hierbei also in höchst charakteristischer Weise am Metall fixiert, wodurch sich zugleich die von jeher in diesen Fällen beobachtete Tatsache erklärt, daß derselbe nicht oder jedenfalls (wie gewöhnlich) nicht quantitativ in der zu erwartenden, dem Fe(II)-ion äquivalenten Menge frei wird. Wesentlich einfacher noch bildet sich der Carbonylwasserstoff bei der Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls<sup>3)</sup>:  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 + \text{CO}_3^{--}$ , an der somit die Hydroxylionen maßgebend beteiligt sind. Diese Reaktion wurde bereits eingehend quantitativ untersucht und Zusammensetzung und Eigenschaften des Hydrids durch Analyse und besonders typische Umsetzungen, wie Dehydrierungen, seiner relativ beständigen alkalischen Lösung festgestellt.

Der Isolierung des freien Eisencarbonylwasserstoffs stellten sich anfänglich infolge seiner enormen Zersetzlichkeit er-

<sup>1)</sup> 18. Abh. vgl. W. HIEBER u. J. ST. ANDERSON, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 132.

<sup>2)</sup> W. HIEBER u. Mitarbeiter, Ber. **64** (1931), 2342, 2832; Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 165.

<sup>3)</sup> W. HIEBER u. F. LEUTERT, Naturwiss. **19** (1931), 360; Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 145.

hebliche Schwierigkeiten in den Weg. Schließlich gelang sie nach beiden angeführten Methoden durch fraktionierte Hochvakuumdestillation. Zur Darstellung in größeren Mengen eignet sich vorteilhaft die Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls. Beim Ansäuern der hierbei erhaltenen, alkalischen Hydridlösung wird der Carbonylwasserstoff frei, unterliegt aber zugleich zum großen Teil der Selbstzersetzung unter Bildung von Tri- und Pentacarbonyl neben Wasserstoff und Kohlenoxyd<sup>1)</sup>, daneben entweicht ferner auch das  $\text{CO}_2$  aus dem in der Hydridlösung vorhandenen Carbonat. Nach dem im experimentellen Teil beschriebenen Verfahren gelingt es, den Carbonylwasserstoff, nachdem zunächst die Wasserdämpfe kondensiert sind, infolge seiner großen Flüchtigkeit bei tiefen Temperaturen vom  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  durch wiederholte Fraktionierung bei  $-40^\circ$  und Ausfrieren bei  $-80^\circ$  zu trennen; hierbei geht das Kohlendioxyd noch leicht flüchtig. Die letzte Reinigung vom häufig immer noch in geringer Menge vorhandenen, schwerer flüchtigen Pentacarbonyl, das sich mitunter auch während der Destillation infolge der enormen Selbstzersetzlichkeit des Hydrids neu bildet, wird durch wiederholtes rasches Umdestillieren in eine auf  $-190^\circ$  gekühlte Vorlage erreicht. Bei dieser Temperatur ist das Hydrid eine vollkommen farblose, kristalline Substanz; der Schmelzpunkt wurde nach A. Stock<sup>2)</sup> zu  $-70^\circ$  bestimmt; die Selbstzersetzung der alsdann wasserklaren, leichtbeweglichen Flüssigkeit macht sich bereits bei etwa  $-10^\circ$  unter zunächst schwacher Rotfärbung infolge der Bildung von Tricarbonyl bemerkbar, wird aber erst bei wesentlich höherer Temperatur vollständig. Die Anwesenheit von Eisentricarbonyl und Pentacarbonyl läßt sich bereits in geringsten Spuren infolge des Auftretens einer blassen Rot- bzw. Gelbfärbung leicht feststellen; ihr Ausbleiben (nur unterhalb  $-10^\circ$ !) ist bereits eine der empfindlichsten Reinheitsproben für Eisencarbonylwasserstoff, noch erheblich empfindlicher ist aber, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, die Kontrolle durch Dampfdruckmessung.

Die Tensionsmessungen dieser höchst empfindlichen Substanz gestalteten sich schon deshalb besonders schwierig, weil sie naturgemäß nur innerhalb des engen Bereichs zwischen  $-50^\circ$  und  $-10^\circ$  vorgenommen werden konnten, die Drucke bei diesen Temperaturen aber noch relativ gering sind. Der Dampfdruck des flüssigen

<sup>1)</sup> Vgl. l. c. (Anm. 2 u. 3, S. 145).

<sup>2)</sup> A. Stock, Ber. 50 (1917), 156.



Carbonylwasserstoffs wird innerhalb des gemessenen Temperaturbereiches durch die Formel

$$\log p = 6,122 - \frac{1337}{T}$$

gut ausgedrückt. Für den Mittelwert der Verdampfungswärme zwischen  $-50^{\circ}$  und  $-10^{\circ}$  findet man 6,11 Cal/g-Mol. Die logarithmische Dampfdruckgerade ist, zusammen mit den entsprechenden Linien für  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ <sup>1)</sup> und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>2)</sup>, die jeweils bis zum Schmelzpunkt der betreffenden Stoffe ( $-23^{\circ}$  bzw.  $-20^{\circ}$ ) wiedergegeben sind, in Fig. 1 dargestellt.

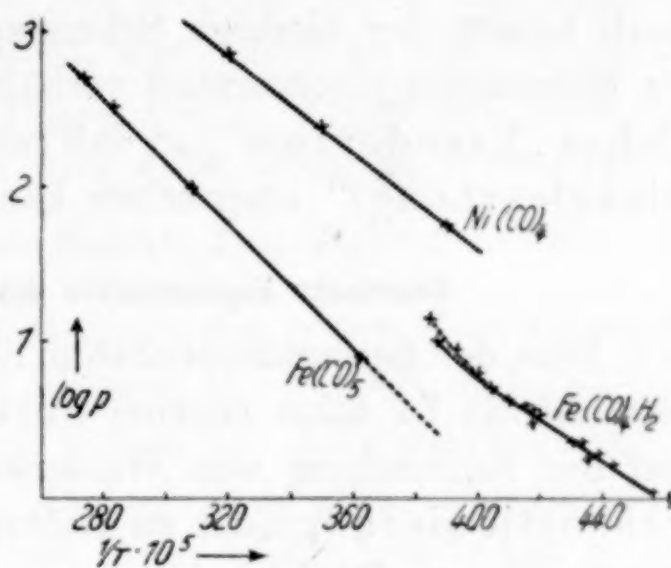


Fig. 1

Die thermochemischen Daten des Eisencarbonylwasserstoffes sind somit ähnlich denen des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ <sup>1)</sup> und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>2)</sup>, z. B.:

Tabelle 1

Vergleich entsprechender thermochemischer Daten von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Dampfdruckformel	$p$ mm - $20^{\circ}$	$p$ mm - $15^{\circ}$	$p$ mm - $10^{\circ}$	Mittlere Verdampfungswärme in kcal/Mol*)
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ : $\log p = 6,122 - \frac{1337}{T}$	6,96	8,83	11,07	6,11
$\text{Ni}(\text{CO})_4$ : $\log p = 7,690 - \frac{1519}{T}$	49,32	64,42	83,37	6,95
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ : $\log p = 8,3098 - \frac{2050,7}{T}$	1,64	2,35	3,32	9,38

\*) Berechnet nach CLAUSIUS-CLAPEYRON:  $L = R \cdot b \cdot 2,3026$   
( $b$  = Neigung der logarithmischen Dampfdruckgeraden).

Hieraus läßt sich bereits schließen, daß in konstitutiver Hinsicht der Eisencarbonylwasserstoff, ähnlich wie auch die anderen flüchtigen Metallcarbonyle oder Hydride, eine Verbindung von symmetrischer, abgeschlossener Elektronen-

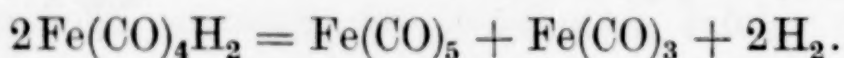
<sup>1)</sup> J. S. ANDERSON, Journ. chem. Soc. **129** (1930), 1653.

<sup>2)</sup> M. TRAUTZ u. W. BADSTÜBNER, Z. Elektrochem. **35** (1929), 799, extrapoliert bis  $-20^{\circ}$  (Schmelzpunkt) nach der von den Autoren angegebenen Formel.

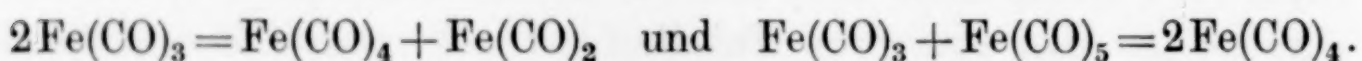
konfiguration (mit 18 Elektronen) darstellt, d. h. die Wasserstoffkerne sind zumindest recht weitgehend in die Elektronenhülle einzubeziehen. Dipolcharakter und damit verbundene Anomalien, wie sie beim Eisenpentacarbonyl bereits meßbar zum Ausdruck kommen, werden damit annähernd aufgehoben<sup>1)</sup>, wie auch bereits der niedrige Schmelzpunkt zeigt. Die Gruppe  $\text{FeH}_2$  im Eisencarbonylwasserstoff verhält sich als ein dem Nickel ähnliches „Pseudoatom“, so daß man ihn geradezu als ein „Pseudonickelcarbonyl“ ansprechen kann.

#### Chemische Eigenschaften des Eisencarbonylwasserstoffs

Eine der hervorstechendsten Eigenschaften des freien Carbonylwasserstoffs ist seine enorme Selbstzersetzlichkeit. Sie beruht auf der Entbindung von Wasserstoff unter gleichzeitiger CO-Disproportionierung, die zu tiefrotem, freiem Eisentricarbonyl und Pentacarbonyl führt:



Durch weitere Umsetzungen und Disproportionierungen entsteht mitunter auch in geringer Menge Tetracarbonyl, z. B.:



Auf Grund dieses Selbstzerfalles, wie auch durch völlige Zersetzung des isolierten Hydrids mit Wasserstoffsuperoxyd unter gleichzeitiger Bestimmung des Reduktionswertes der Wasserstoffverbindung nach dem schon früher<sup>2)</sup> verwandten Prinzip, wurde zugleich die vollständige Analyse des Eisencarbonylhydrids durchgeführt und seine Zusammensetzung entsprechend der Formel  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  bewiesen.

Im Gegensatz zu der enormen Säureempfindlichkeit der alkalischen Carbonylwasserstofflösung steht die völlige Indifferenz des Hydrids gegen absolut trockenes Chlor- und Jodwasserstoffgas (bei  $-30^\circ$ ). Erst Spuren Feuchtigkeit bewirken sofort Zersetzung im früher<sup>3)</sup> dargelegten Sinn, ebenso die Anwesenheit von infolge vorhergehenden Selbstzerfalls gebildetem Tricarbonyl.

Besondere Beachtung verdient das Verhalten des Carbonylwasserstoffes gegen Jod. Die Reaktion verläuft in interessanter

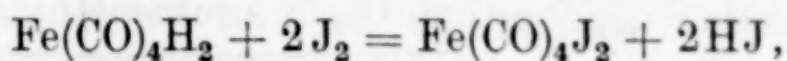
<sup>1)</sup> W. HIEBER u. J. S. ANDERSON, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 240 und die dort zitierte Literatur.

<sup>2)</sup> W. HIEBER u. F. LEUTERT, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 154.

<sup>3)</sup> W. HIEBER, l. c. u. Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 168.



Weise bei sofortiger Einwirkung eines Überschusses an Jod bei  $-80^{\circ}$  (in ätherischer Lösung) im wesentlichen im Sinne der Gleichung



d. h. es bildet sich Eisentetracarbonyljodid und Jodwasserstoff. Die Entstehung des ersteren läßt sich bequem durch nachträgliche Einwirkung von Pyridin illustrieren, das sofort zu dem charakteristischen, tiefgrünen  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Pyr})_2\text{J}_2$  führt. Verwendet man das Halogen in geringerer Menge, so wird auch reichlich Wasserstoff frei:



gleichzeitig zerfällt jedoch, ausgelöst durch den ersten Reaktionsstoß, ein Teil des Hydrids in bekannter Weise in  $\text{H}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , welch letzteres weiterhin mit dem gebildeten Jodwasserstoff neben carbonylhaltigen Produkten  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{FeJ}_2$  gibt. Die Reaktion zwischen Fe-Carbonylwasserstoff und Brom erfolgt bereits mit großer Heftigkeit.

#### Chemische Charakterisierung der Wasserstoffbindung im Eisencarbonylwasserstoff

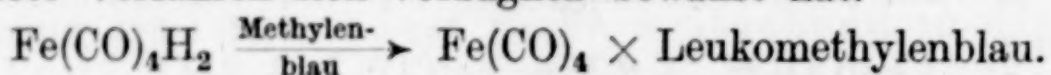
In einer früheren<sup>1)</sup> Arbeit über die Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls wurde bereits das Verhalten der alkalischen Lösung des Eisencarbonylwasserstoffs untersucht und als wohl bemerkenswerteste Eigenschaft die relativ große Beständigkeit des Hydrids in alkalischen Mitteln festgestellt. Bei der großen Bedeutung, die diese Besonderheit für die wichtige Frage des Charakters der Metall-Wasserstoffbindung besitzt, wurden weitere Untersuchungen in dieser Richtung angestellt, deren Ergebnisse im folgenden kurz zusammengefaßt sind.

Unser Bemühen ging zunächst darauf hin, den Wasserstoff im alkalischen Medium durch typische Dehydrierungsreaktionen direkt quantitativ zu bestimmen, wobei vielleicht weniger dieser auf anderem Wege (mit Braunsteinsuspension und durch Wasserstoff-superoxydzersetzung) wenigstens prinzipiell schon durchgeführte Nachweis als solcher von Wichtigkeit war, als vielmehr die Methodik, mit deren Hilfe diese Wasserstoffbestimmung gelang. Zum Ziel führte die Titration des Wasserstoffs mit Methylenblau, wobei das von F. HEIN und Mitarbeitern<sup>2)</sup> anlässlich der Unter-

<sup>1)</sup> W. HIEBER u. F. LEUTERT, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 145.

<sup>2)</sup> F. HEIN u. Mitarbeiter, Ber. **62** (1929), 1151.

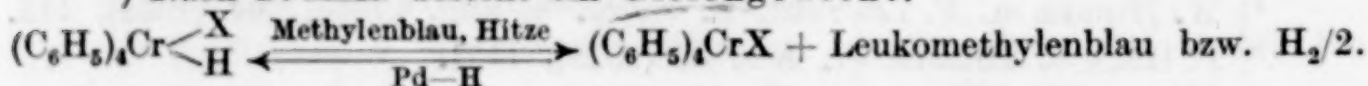
suchung der Wasserstofffixierung in Tetraphenylchromsalzen ausgearbeitete Verfahren sich vorzüglich bewährt hat.



Die Anwesenheit von Wasserstoffakzeptoren (wie Pd) oder Einleiten der Reaktion durch Erwärmen oder Belichten ist jedoch für die Umsetzung des Carbonylhydrids mit dem Farbstoff nicht erforderlich. Sie gelingt quantitativ ohne Schwierigkeiten und — abgesehen vom notwendigen peinlichsten Ausschluß des Luftsauerstoffs — ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, sofern man nur die Alkalilauge, die den Farbstoff zersetzt, durch Zugabe von Ammoniumchlorid abstumpft und vor der Rücktitration des nicht reduzierten Methylenblaus mit Ferroammonsulfat noch konzentriertes Ammoniak und Alkalitartrat hinzufügt. Daß sich tatsächlich der Leukofarbstoff gebildet hat, ergibt sich bereits durch die intensive Blaufärbung bei Zutritt des Luftsauerstoffs zu der unter Stickstoff austitrierten, violett bis rotbraunen Reaktionsmasse, infolge der Rückbildung des Methylenblaus. Auch konnte das gebildete Leukomethylenblau nach F. HEIN durch Ätherextraktion unter Stickstoff nachgewiesen werden.

Die Tetraphenylchromsalze von F. HEIN und der Eisencarbonylwasserstoff sind die einzigen bisher bekannten Verbindungen, bei denen eine sonst nur an den Metallen der Eisen- und Platingruppe selbst beobachtete Wasserstofffixierung überhaupt festgestellt worden ist. Unseres Erachtens bestehen indessen wichtige Unterschiede in dem Charakter der Wasserstoffbindung in diesen beiden Fällen. Während F. HEIN mit Recht annimmt, daß die Wasserstofffixierung in den Tetraphenylchromsalzen derjenigen in den legierungsartigen Hydriden (wie  $\text{Pd}_n\text{H}$ ) ähnlich ist oder jedenfalls in ihrer Art viel mehr einer osmotischen Bindung als einer Atombindung entspricht, trifft diese Anschauung für den Eisencarbonylwasserstoff nicht zu. Zunächst kann die Dehydrierung mit Methylenblau im Unterschied von den Organochromverbindungen, wo sie nur bis zu etwa 20% gelingt, quantitativ durchgeführt werden; ferner ist eine Rücktitrierung des gebildeten (polymeren) Tetracarbonyls mittels Palladiumüberträger, wie sie für die dehydrierten Tetraphenylchrompräparate charakteristisch ist<sup>1)</sup>, nicht möglich. Der

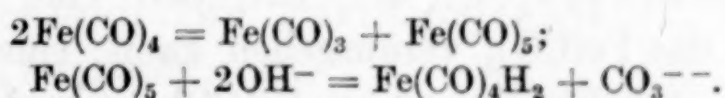
<sup>1)</sup> Nach F. HEIN besteht ein Gleichgewicht:





entscheidende Unterschied in beiden Fällen liegt aber in der überaus großen Beeinflussung der Eigenschaften, die mit der Wasserstoffbindung am Metall im Fall des Eisencarbonylwasserstoffs verbunden ist. Wasserstoffhaltiges und dehydriertes Tetraphenylchromsalz sind in ihren Eigenschaften (Farbe, Schmelzpunkt, analytisches Verhalten) ebensowenig verschieden wie die legierungsartigen Hydride dieser Metalle von den betreffenden reinen Metallen. Das wasserstofffreie „Radikal“  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  ist hingegen überhaupt nicht bekannt, sein Polymerisationsprodukt ist das trimere Eisentetracarbonyl; die Bindung der beiden Wasserstoffatome macht die Gruppe  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  — sie zugleich stabilisierend — förmlich den reinen Metallcarbonylen ähnlich. Der Wasserstoff kann somit im Eisencarbonylwasserstoff unmöglich so gebunden sein wie in den legierungsartigen Hydriden, sondern es liegt eine regelrechte „Atombindung“ des Wasserstoffes vor, oder zumindest eine Wasserstoffixierung, die einer solchen Bindung überaus nahe kommt. Der Eisencarbonylwasserstoff ist der einzige Fall dieser Art, bei dem eine ähnlich tiefgehende Änderung der Eigenschaften, insbesondere auch der physikalischen<sup>1)</sup>, durch die Aufnahme von Wasserstoffatomen in den Molekülverband eines Schwermetallatoms bzw. des Radikals  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  beobachtet werden kann, wie sie entsprechend bei der Gruppe der Hydride der vor den Edelgasen stehenden Elemente bekannt ist.<sup>2)</sup>

Die Methodik der Wasserstoffbestimmung im Eisencarbonylwasserstoff durch Methylenblau kann auch zur Feststellung der Umsetzung von Eisentetracarbonyl mit Laugen verwandt werden. Das Eisentetracarbonyl wird von Alkali- oder Barytlauge unter Bildung einer braunen Lösung langsam verändert und zwar entsteht hierbei wiederum Eisencarbonylwasserstoff, der sich im alkalischen Medium mit Methylenblau titrieren läßt. Er kann jedenfalls nur aus der Basenreaktion von Eisenpentacarbonyl herkommen, das sich seinerseits infolge Disproportionierung des Eisentetracarbonyls bildet:

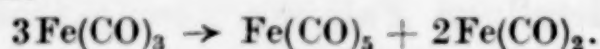


Tatsächlich wird bei der Reaktion mit Baryt Bariumcarbonat gebildet, und zwar ist die Menge  $\text{CO}_2$ , die hieraus beim Ansäuern frei wird, der mit Methylenblau gemessenen Hydridmenge annähernd — d. h. wenigstens innerhalb des bei der Kompliziertheit des Versuchs möglichen größeren Fehlerbereichs — äquivalent und entspricht etwa  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{CO}_2$  pro Atom Eisen.

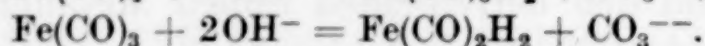
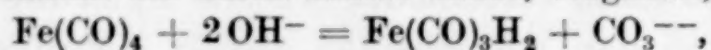
<sup>1)</sup> Vgl. S. 146ff.

<sup>2)</sup> Vgl. den bekannten „Hydridverschiebungssatz“ von H. G. GRIMM.

Die Reaktion wird aber weiterhin dadurch kompliziert, daß sich das Eisen-tricarbonyl (rot) im alkalischen Medium unter Bildung von Dicarbonylderivat (braun) umsetzen kann:



Auch darf es noch nicht als ausgeschlossen gelten, daß die CO-ärmeren Verbindungen ihrerseits direkt mit dem Alkali unter Bildung von Carbonat und Wasserstoff, der ebenfalls am Eisen fixiert bleibt, reagieren, wie etwa



Die große Alkalibeständigkeit des Eisencarbonylwasserstoffes hat bereits früher<sup>1)</sup> Anlaß zur Erörterung der Frage der Wasserstoffbindung gegeben. Es wurde die Anschauung vertreten, daß es sich hierbei um eine Stabilisierung der H-Atome infolge der Anlagerung von  $\text{OH}^-$ -Ionen handle, die dadurch bedingt ist, daß die positiven H-Kerne nicht absolut vollständig in die Elektronenhülle des  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Restes eingebaut sind. Die Ansicht, daß der Eisencarbonylwasserstoff eine „Säure“ sei, die mit Alkalien Salze bildet, mußte schon damals aus verschiedenen Gründen zurückgewiesen werden.

Auch die inzwischen von F. FEIGL<sup>2)</sup> angestellten Versuche können keineswegs als Stütze für die Säurenatur des Eisencarbonylwasserstoffes betrachtet werden. Das von ihm als saures Natriumsalz aufgefaßte Produkt  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NaH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  kann ebensogut als  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3\text{ONa}$  geschrieben werden, in Parallele zu den wirklich isolierten Verbindungen  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 \cdot \text{NaOH} (\cdot \frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2)$ , da die partielle Abspaltbarkeit von Methanol faktisch nur unter Zersetzung der höchst empfindlichen Substanz zu erreichen ist, und auch von FEIGL nur bis zu etwa 30% getrieben werden konnte. Die Bildung derartiger Verbindungen bei der Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls kommt zudem normalerweise überhaupt nicht in Frage, da der „Säurecharakter“ (auch nach FEIGL) nur sehr schwach ist. Die Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls ist vielmehr eine reine Hydroxylionenreaktion, der natürlich eine Anlagerung von  $\text{OH}^-$ -Ionen an das  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  vorausgehen kann; eine Anlagerung von Alkoholat bzw. Alkalihydroxyd an  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , wie sie nach FEIGL nur unter ganz besonderen Bedingungen realisierbar ist, ist für die Bildungsweise des Eisencarbonylwasserstoffes nicht wesentlich, schon weil die Reaktion bereits in recht verdünnten Lösungen ( $n/2$ — $n/5$ ) verläuft. Selbst wenn man sich schließlich trotzdem noch der

<sup>1)</sup> W. HIEBER u. F. LEUTERT, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 156.

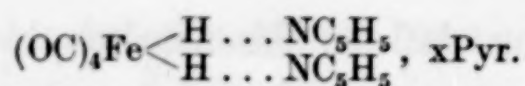
<sup>2)</sup> F. FEIGL u. P. KRUMHOLZ, Monatsh. **59** (1932), 314.



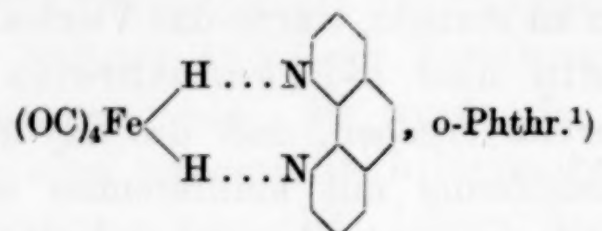
FEIGL'schen Auffassung, daß der Eisencarbonylwasserstoff eine Säure sei, anschließen würde, so ist doch zu betonen, daß dies nur insoweit gerechtfertigt ist, als man etwa Stoffe wie Alkohol, Acetylen oder auch Ammoniak und ähnliche als „Säuren“ auffassen will<sup>1)</sup>, was wohl eine Frage der Definition oder der Zweckmäßigkeit ist.

Um nun die Annahme einer Stabilisierung des Eisencarbonylwasserstoffs durch Anlagerungsreaktionen in Analogie zu der postulierten Addition von OH<sup>-</sup>-Ionen — in alkalischen Medien — weiterhin zu stützen, wurde das Verhalten des Hydrids gegenüber Pyridin und o-Phenanthrolin untersucht. Vorversuche haben bereits ergeben, daß das Hydrid sich aus seiner alkalischen Reaktionslösung mit indifferenten organischen Mitteln wie Benzol oder Äther, in denen sich das freie Hydrid gut löst, nicht ausziehen läßt. Dagegen geht es glatt und quantitativ in Pyridin über, selbst bei Verwendung konzentrierter alkalischer Reaktionslösungen, mit denen sich das Pyridin nicht mischt. Läßt man das freie Hydrid bei etwa — 40° auf reines Pyridin einwirken, so entstehen sofort ohne jegliche Gasentwicklung schöne gelbe Kristalle, denen die Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 \cdot (\text{Pyr})_x$  zukommen muß. Mit überschüssigem Pyridin und reinem Carbonylwasserstoff bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbrote Lösung, die sich im Vakuum ohne nennenswerte Zersetzung und Gasentwicklung destillieren läßt; in den Destillaten läßt sich sogar das Carbonylhydrid größtenteils unverändert mit Methylenblau wieder titrimetrisch nachweisen. Im Dampfzustand muß jedenfalls momentan eine Dissoziation der Anlagerungsverbindung in die Komponenten stattgefunden haben, die Tendenz zur Wiedervereinigung ist aber so groß, daß fast gar kein Hydridzerfall wie beim reinen Carbonylhydrid eintritt. Es liegt somit eine ganz erhebliche Stabilisierung des Eisencarbonylwasserstoffs im pyridinischen Medium vor, die nur darauf beruhen kann, daß die H-Kerne als Additionszentren für Pyridinstickstoff, ähnlich wie für OH<sup>-</sup>-Ionen, fungieren:

<sup>1)</sup> Bekanntlich leiten sich oft von solchen Stoffen gerade auch Quecksilber-„Salze“ ab. Daß das  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ , das FEIGL als das Quecksilbersalz des Eisencarbonylwasserstoffs auffaßt, mit HJ tatsächlich  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  gibt, beruht unseres Erachtens auf einer Zersetzung des Radikals  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  nach Bildung des  $\text{HgJ}_2$ :  $2\text{Fe}(\text{CO})_4 = \text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{Fe}(\text{CO})_5$ ;  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  gibt bekanntlich mit Säuren (HJ) Carbonylwasserstoff (S. 145). Ähnlich sind auch andere Versuche FEIGL's zu erklären, zumal sie nicht mit dem isolierten, reinen Eisencarbonylwasserstoff angestellt wurden.



Mit o-Phenanthrolin geht schließlich die Stabilisierung so weit, daß sich das Hydrid mit dieser Base selbst aus seiner alkalisch-wäßrigen Lösung als feinkristalline, orangerote Substanz ausfällen läßt, ohne daß hierbei Gasentwicklung stattfindet. Dieselbe besitzt die Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 \cdot 2\text{o-Phthr.}$ , entsprechend der Konstitution:



Die im Vergleich zur Pyridin-Additionsverbindung tiefere Farbe ist, wie stets bei den Phenanthrolinverbindungen, durch die stark bathochrome Wirkung der organischen Komponente bedingt.<sup>2)</sup> Dieselbe Substanz entsteht auch durch Einwirkung freien Hydrids auf die methyllalkoholische Lösung des o-Phenanthrolins bei  $-35^\circ$ . In Methanol löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur mit intensiver Rotfärbung, aber ohne Gasentwicklung gut auf. Der Wasserstoff ist so fest gebunden, daß es auf keine Weise gelang, ihn durch Zersetzung der Substanz, die durch die Anwesenheit von o-Phenanthrolin erheblich erschwert und kompliziert ist, quantitativ nachzuweisen. Seine Anwesenheit steht indessen schon durch die direkte Bildungsweise der Verbindung aus den Komponenten fest; ferner gibt die Substanz mit Säuren reichliche Mengen Eisencarbonylwasserstoff.

Somit kann wohl kein Zweifel daran bestehen, daß der Eisencarbonylwasserstoff durch Anlagerung anderer Komponenten, wobei die H-Kerne als Additionszentren wirken, erheblich stabilisiert wird. Damit erhält die früher vertretene Anschauung, daß seine große Beständigkeit in alkalischen Medien auf einer Anlagerung von  $\text{OH}^-$ -Ionen beruhe, eine weitere starke Stütze. Unseres Erachtens kann hieraus jedoch nicht abgeleitet werden, daß der freie Eisencarbonylwasserstoff als solcher „Säurenatur“ im gewöhnlichen Sinne besitze.

<sup>1)</sup> Natürlich kann auch je 1 Mol o-Phenanthrolin mit 1 H-Atom, das dann gegen beide N-Atome Nebenvalenzen äußert („anomale Ammoniumsalze“), verbunden sein.

<sup>2)</sup> W. HIEBER u. F. MÜHLBAUER, Ber. 65 (1932), 1085.



## Experimenteller Teil

### I. Darstellung des Eisencarbonylwasserstoffs

In eine zuvor evakuierte (1—2 mm) „Carbonylapparatur“ mit seitlich aufgesetztem Filter<sup>1)</sup> werden 6 cm<sup>3</sup> Eisenpentacarbonyl und danach eine konzentrierte Lauge — aus 25 g Ätznatron und 50 bis 60 cm<sup>3</sup> Wasser — eingesaugt. Nach etwa 5stündigem, kräftigem Schütteln hat sich die schwach gelbliche, völlig homogene Hydridlösung gebildet. Das Gefäß wird nun mit Stickstoff gefüllt und so- dann die Lösung durch das seitliche Filter in eine zweite, fest- stehende Apparatur filtriert. Diese Apparatur (Fig. 2), die mit einem

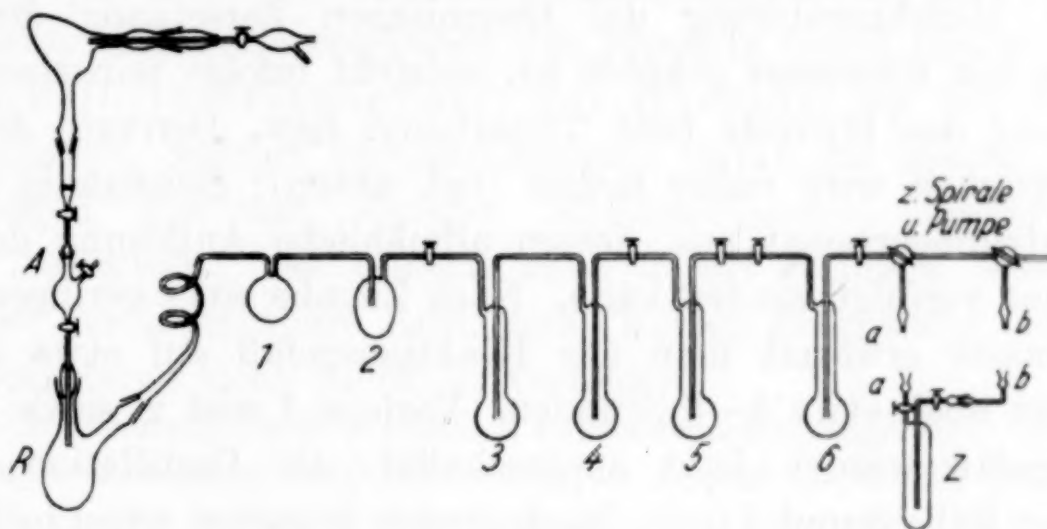


Fig. 2

System Stock'scher Fallen verbunden ist, war vorher durch eine Diffusions-Quecksilberpumpe hoch evakuiert. Nach dem Einlassen der Hydridlösung wird bei A ein Tropftrichter aufgesetzt, der mit luftfreier konzentrierter Phosphorsäure beschickt wird. Durch langsames Eintropfen der Säure wird der Carbonylwasserstoff frei und destilliert zusammen mit dem CO<sub>2</sub> durch das Fallensystem ab. Die dem Reaktionsgefäß R zunächstliegenden beiden größeren Vorlagen (1, 2) dienen zum Auffangen der größten Menge Wassers. Die anschließenden Fallen (3, 4ff.) sind eingeschaltet zur Trennung des Hydrids von Pentacarbonyl, das durch Säurezersetzung des Hydrids, wie auch durch dessen Selbstzersetzung (S. 148) und die Säure- zersetzung des hierbei gebildeten Eisentricarbonyls<sup>2)</sup> entsteht. Als zweckmäßig für eine gute Trennung des Hydrids von dem Penta- carbonyl haben sich für die Kühlbäder folgende Temperaturen er- wiesen:

1	2	3	4	5	6
— 5°	— 15°	— 45°	— 50°	— 75°	— 75°

<sup>1)</sup> Fig. vgl. W. HIEBER u. F. LEUTERT, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 158.

<sup>2)</sup> W. HIEBER u. H. VETTER, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 167.

Das durch Ansäuern entstandene Hydrid kondensiert sich anfangs größtenteils in Falle 3 und 4, bei deren zunehmenden Erwärmung destilliert es dann bei den angewandten Drucken von etwa 0,005—0,0001 mm in die Falle 5. (Zum Schutz der Diffusions-Quecksilberpumpe ist direkt vor ihr eine Spirale eingeschaltet, die bei den Destillationen, bei denen nicht mit flüssigem  $N_2$  gekühlt wurde, auf  $150^\circ$  erhitzt wird. Bei dieser Temperatur wird sowohl Hydrid als auch Pentacarbonyl unter Bildung eines Eisenspiegels vollständig zersetzt.)

Bei der Zugabe der Phosphorsäure zur alkalischen Hydridlösung, die zur Herabminderung der thermischen Zersetzung des freien Hydrids mit Eiswasser gekühlt ist, entsteht infolge teilweiser Säurezersetzung des Hydrids bald Tricarbonyl bzw. Derivate desselben, die Flüssigkeit wird daher tiefrot (vgl. unten); gleichzeitig scheidet sich Natriumcarbonat aus, dessen allmähliche Auflösung durch die Säure gut verfolgt werden kann. Nach Zugabe eines geringen Säureüberschusses erwärmt man das Reaktionsgefäß auf etwa  $35^\circ$  und destilliert noch etwa 2—3 Stunden. Vorlage 1 und 2, sowie das Reaktionsgefäß werden jetzt ausgeschaltet, die Destillation verläuft jetzt von Falle 3 und 4 in 5. Nach etwa 2 Stunden, wenn in 3 hauptsächlich nur Eis mit wenig gelblich roter Flüssigkeit und in 4 ebenfalls nur noch etwa  $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$  gelblichrote Flüssigkeit (Pentacarbonyl-Hydridgemisch) vorliegt, werden auch diese beiden Fallen abgehängt. Schließlich wird noch bei  $-45^\circ$  bis  $-50^\circ$  von Falle 5 in die nun auf  $-190^\circ$  (flüssiger  $N_2$ ) gekühlte Falle 6 destilliert. Zur völligen Reinigung des Hydrids wird noch zweimal jeweils bei denselben Temperaturen in eine weitere Falle ( $-190^\circ$ ) fraktioniert; erst mit diesem reinen Produkt werden die Messungen und Versuche unternommen.

Bemerkung: Isolierung der beim Ansäuern der alkalischen Hydridlösung entstehenden Tricarbonylverbindung. Bei der Darstellung des Hydrids aus seiner alkalischen Lösung ist häufig nach dem Ansäuern die ganze Gefäßwand mit einer roten, kristallinen Schicht bedeckt. Zur Isolierung dieser auch in Wasser löslichen Substanz wurde in einem Scheidetrichter eine alkalische Hydridlösung aus  $5 \text{ cm}^3$  Pentacarbonyl, 25 g NaOH und  $50 \text{ cm}^3$  Wasser mit konzentrierter Phosphorsäure versetzt. Nach dem Abpumpen des Kohlendioxyds, Pentacarbonyls und Hydrids an der Wasserstrahlpumpe wird das Gefäß mit Stickstoff gefüllt und die rote Substanz mit Äther ausgezogen. Nach dem Ablassen der hell-bräunlichroten, wäßrigen Schicht wird die rote Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, sodann nach 24 Stunden filtriert und bei etwa  $30^\circ$  im Vakuum eingedunstet. Zur vollständigen Vertreibung des in Äther gleichfalls löslichen Pentacarbonyls werden vor dem



vollständigen Eindunsten noch mehreremal je etwa 20 cm<sup>3</sup> absoluter Äther zugegeben und mitverdampft. Zuletzt trocknet man am Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz. — Der Eisenwert der so erhaltenen Produkte schwankt zwischen 33,5% und 37,5%. Die Substanzen stellen daher wohl eine Mischung aus den Verbindungen Fe(CO)<sub>3</sub> (ber. Fe 39,89%) und 2Fe(CO)<sub>3</sub>·(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O (31,54%) oder aus Fe(CO)<sub>3</sub> und 2Fe(CO)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O bzw. Fe(CO)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (ber. Fe 37,48% und 35,34%) dar.

## 2. Dampfdruckmessungen des Hydrids

Zur Dampfdruckbestimmung des Hydrids wird nur sehr sorgfältig durch oftmalige Destillation gereinigte Substanz verwendet. Als Meßgefäß dient ein Glasfadenmanometer *M*, also ein Nullinstrument. Die Schwierigkeiten der Messung liegen in der überaus leichten Selbstzersetzlichkeit des Hydrids, bei der Wasserstoff entsteht, welcher im geschlossenen Gefäß die Messung bereits bei Mengen von nur wenigen Kubikmillimeter außerordentlich störend beeinflusst. Die Bildung einer derart geringen Wasserstoffmenge ist durch sichtbare Rotfärbung infolge gleichzeitig entstehenden Tricarbonyls noch nicht zu verfolgen.

Die Bestimmung wurde schließlich folgendermaßen ausgeführt. Man destilliert etwa 2—3 Stunden lang gut gereinigtes Hydrid (1—2 cm<sup>3</sup>) in das Meßgefäß (vgl. Fig. 3), das am Hochvakuum zuvor peinlichst getrocknet war. Das Destillationsgefäß 6 steht in einem Kühlbad von — 35° bis — 40°, das Meßgefäß wird mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlt. Dieses — 190°-Bad wird dann mit einem Bad von etwa — 50° vertauscht, in das das Nullinstrument bis über die Membran *m* hinaus eingetaucht wird. Hierbei bleibt das Gefäß noch eine kurze Zeit zur Pumpe hin offen, außerdem ist zwischen Meßgefäß und Pumpe noch eine auf — 190° gekühlte Falle eingeschaltet, so daß etwaige Spuren von durch Selbstzerfall entstandenem H<sub>2</sub> völlig abgepumpt werden. Die minimalen Spuren von Penta- und Tricarbonyl, die durch die geringe Selbstzersetzung entstehen, beeinträchtigen die Messung nicht mehr merklich. Um das Alkohol-Ätherkühlbad auf konstanter Temperatur zu halten, wurde ein passendes Dewargefäß und ein Rührer benützt. Höhere Badtemperaturen wurden durch Nachfüllen von Alkohol-Äther etwas höherer Temperatur hergestellt. Um zu prüfen, ob während der Messungen infolge H<sub>2</sub>-Entwicklung ein zu hoher Druck vorgetäuscht wird, öffnet man nach etwa 2—3 Messungen den Hahn 2 zur Pumpe, so daß alle Gase abgepumpt werden. Je höher die Badtemperatur wird, desto größer wird der Unterschied des Druckes vor und nach diesem Absaugen; die Selbstzersetzung des Hydrids ist so bei den Dampfdruckmessungen schon bei Temperaturen von — 20° an merklich. Bei — 10° beträgt dieser Druckunterschied bereits etwa 4 mm, das Hydrid ist aber dann auch schon durch Tricarbonyl sichtlich schwach rot gefärbt.

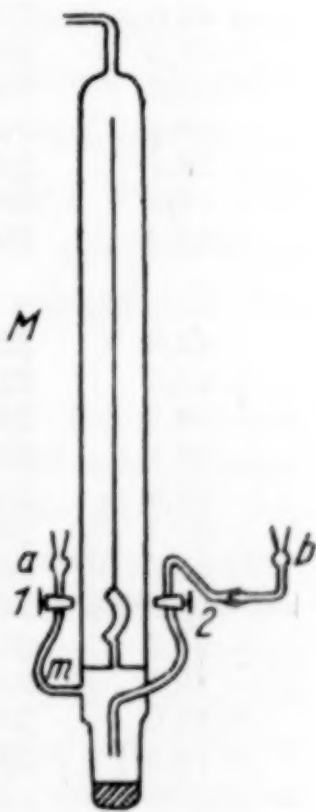


Fig. 3

Die ersten Dampfdruckmessungen (1 und 2 in Tabelle 2), die noch nicht nach diesem verfeinerten Prinzip ausgeführt wurden, differieren untereinander um 2—4 mm, da hier jedesmal der noch nicht abgepumpte Wasserstoff die Messung beeinträchtigte. Berechnet man aber aus der  $\log p$ -Kurve der verfeinerten Messung 3 (vgl. folgende Tabelle) einen  $\log p$ -Wert für einen bestimmten Wert  $1/T \cdot 10^5$  der Messungen 1 und 2, und subtrahiert von allen  $p$ -Werten der Messungen 1 und 2 den damit gefundenen Druckunterschied, so stimmen alle so erhaltenen Werte der 3 Messungsreihen gut überein. Die  $\log p$ -Kurve (Fig. 1) zeigt deutlich, daß mit zunehmender Temperatur die Wasserstoffbildung zunimmt, infolgedessen hat die  $\log p$ -Kurve von etwa  $-20^\circ$  ab keinen geradlinigen Verlauf mehr.

Tabelle 2  
Sättigungsdrucke des Eisencarbonylwasserstoffes

Temperatur		$1/T \cdot 10^5$	Gef. $p$ mm	Extrapol. $p$ mm	$\log p$ extrapoliert
$^{\circ}\text{C}$	abs.				
Messung 1					
— 56,5	216,5	461,9	2,3	1,04	0,01703
— 47,7	225,3	443,8	2,8	1,54	0,18752
— 40,9	232,1	430,8	3,55	2,29 <sup>1)</sup>	0,35984
— 29,0	244,0	409,8	5,65	4,39	0,64246
— 21,5	251,5	397,6	8,9	7,64	0,88309
— 12,9	260,1	384,5	14,4	13,14	1,11860
Messung 2					
— 44,6	228,4	437,8	4,55	1,86 <sup>1)</sup>	0,26951
— 37,3	235,7	424,3	5,35	2,66	0,42488
— 32,3	240,7	415,5	6,6	3,91	0,59218
— 28,3	244,7	408,7	7,65	4,96	0,69548
— 23,4	249,6	400,6	9,55	6,86	0,83632
— 19,3	253,7	394,2	12,3	9,61	0,98272
— 16,2	256,8	389,4	15,9	13,21	1,12090
Messung 3					
— 43,8	229,2	436,3	1,8	—	0,25527
— 41,6	231,4	432,3	2,35	—	0,37107
— 38,1	234,9	425,7	2,7	—	0,43136
— 34,4	238,6	419,1	3,25	—	0,51188
— 32,5	240,5	415,8	3,8	—	0,57978
— 30,1	242,9	411,7	4,1	—	0,61278
— 26,6	246,4	405,8	5,3	—	0,72428
— 25,3 <sup>2)</sup>	247,7	403,7	5,3	—	0,72428
— 21,7	251,3	398,0	7,25	—	0,86034
— 18,1	254,9	392,3	10,35	—	1,00494
— 15,0	258,0	387,6	15,6	—	1,19312
— 14,5 <sup>2)</sup>	258,5	386,8	11,2	—	1,04922

Die Temperaturmessungen erfolgten mit einem Pentanthermometer, das für tiefe Temperaturen mit einem Ammoniak-Gasthermometer, von etwa  $-45^\circ$  bis  $-10^\circ$  mit einem  $\text{SO}_2$ -Gasthermometer verglichen wurde.

<sup>1)</sup> Berechnet aus Messung 3.

<sup>2)</sup> Vor diesen Messungen wurde jeweils zur Entfernung etwa gebildeten freien  $\text{H}_2$  besonders mit der Hg-Pumpe abgepumpt (vgl. oben).



### 3. Der Schmelzpunkt des Eisencarbonylwasserstoffs

wurde mit Hilfe der von A. Stock angegebenen Vorrichtung bestimmt (F. LEUTERT).

Tabelle 3

Aufnahme	Temperatur ° C (korr.)
1	— 70
2	— 68
3	— 71
4	— 72
Mittel	— 70,2

Die Genauigkeit der Bestimmung darf hiernach wohl auf  $\pm 2^\circ$  geschätzt werden, zumal die Substanz noch nicht infolge Zersetzung sichtlich rot war.

### 4. Selbsterfall und Analyse des Eisencarbonylwasserstoffs

Die Analysen des Hydrids zeigen eindeutig, daß dem isolierten Produkt die Formel  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  zuzusprechen ist. Zur Durchführung der Analysen, die auf der Selbstzersetzung des Hydrids beruhen, wurde die gereinigte Substanz in ein möglichst leichtes, zuvor tariertes Zersetzungsgefäß (vgl. Fig. 2, Gefäß Z) eindestilliert ( $-190^\circ$ ). Die Dimensionen des Gefäßes, dessen Ansätze mit guten Hochvakuumhähnen versehen sind, sind so gewählt, daß nach dem Selbsterfall unter Wasserstoffentwicklung kein Überdruck entsteht (0,170 g Hydrid entwickeln  $22,4 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ ). Es wurde schließlich so gebaut, daß es bei etwa  $100 \text{ cm}^3$  Inhalt nur etwa 95 g wog. Die Menge eindestillierten Hydrids wird durch Wägung bei gewöhnlicher Temperatur festgestellt, nachdem der Zerfall schon weitgehend beendet ist.

Schon bald nach Entfernung des  $\text{N}_2$ -Bades schmilzt das völlig farblose Hydrid zu einer ganz schwach gelblichen Flüssigkeit. Mit zunehmender Temperatur, bereits von etwa  $-15^\circ$  an, beginnt die Rotfärbung unter Bildung von Tricarbonyl und gut sichtbarer  $\text{H}_2$ -Entwicklung. Schließlich wird das entstandene Gas an einer Hg-Pumpe durch eine auf  $-190^\circ$  gekühlte Vorlage hindurch abgepumpt; zur vollständigen Zersetzung des Hydrids muß entweder vor oder nach dem Abpumpen auf etwa  $+70^\circ$  erwärmt werden. Der im Zersetzungsgefäß verbleibende tiefrote Beschlag von Eisentricarbonyl ist in Alkohol mit tiefroter Farbe löslich; zur Bestimmung des Eisens wird mit 3%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Ammoniak zersetzt, und das gefällte  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mit verdünnter  $\text{HCl}$  herausgelöst. Hierbei ungelöst bleibender Rückstand besteht aus Tetracarbonyl, das nach dem Abfiltrieren durch konzentrierte Salpetersäure zersetzt wird. Ein großer Teil des ursprünglichen Hydrid-Eisens hat sich als Pentacarbonyl in der Vorlage kondensiert; es wird ebenfalls mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, wobei man die entweichenden Gase, die leicht Pentacarbonyl mit sich führen können, noch durch eine Vorlage mit ammoniakalischer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung streichen läßt.

Tabelle 4  
Selbstzerfall und Analyse

Nr.	Ein- waage	$H_2^{1)}$ in $cm^3$	Eisen aus:			Penta-Fe %	Tri-Fe %	Tetra-Fe %	$H_2$ %	% Fe ber. 32,85	$H_2 : Fe$
			$Fe(CO)_5$ in g	$Fe(CO)_3$ in g	$Fe(CO)_4$ in g						
1	0,5138	62,26	0,0852	0,0629	0,0218	50,47	37,3	12,93	91,96	33,08	0,913 : 1
2	1,0145	128,6	0,1923	0,1361	—	58,56	41,4	—	96,18	32,37	0,976 : 1
3	0,4149	55,05	0,0777	0,0570	0,0027	56,55	41,5	1,99	100,7	33,12	0,999 : 1

Der zu niedere  $H_2$ -Wert rührt jedenfalls, wie die Aufnahmen der Dampfdrucke deutlich gezeigt haben, von einer geringen Selbstzersetzung des Hydrids während der Destillation her; hierbei wird der Wasserstoff abgepumpt, Tricarbonyl schlägt sich nieder, während das gebildete Pentacarbonyl im Zersetzungsgefäß kondensiert wird.

Es wurde ferner durch Zersetzung mit  $H_2O_2$  eine Gesamtanalyse des Hydrids durchgeführt, die allerdings nur über das Verhältnis  $Fe : CO : H_2$  Aufschluß geben kann, da eine absolute Gewichtsbestimmung der angewandten Hydridmenge der leichten Selbstzersetzlichkeit wegen unmöglich ist. Zur Analyse wird das bei  $-80^\circ$  gekühlte Hydrid mit etwa  $5-10\text{ cm}^3$  vorgekühlter  $n/2$ -Natrium-methylatlösung versetzt und dann bei  $-30^\circ$  vorsichtig die  $n/2$ - $H_2O_2$ -Lösung hinzugegeben. Unter ganz langsamer Gasentwicklung wird die Lösung rot. Bei weiterer  $H_2O_2$ -Zugabe wird die Außentemperatur gesteigert, schließlich wird noch auf  $+35^\circ$  erwärmt. Die jeweils entstandenen Gase werden abgepumpt; zur  $CO_2$ -Bestimmung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und im Vakuum gut ausgekocht.

Verbraucht	Gefunden			Oxydationsäquivalente in $1/1000$ abs.		
$n/2$ - $H_2O_2$ $cm^3$	$O_2$ $cm^3$	$CO$ $cm^3$	$CO_2$ $cm^3$	$H_2O_2$	$O_2$	$CO_2$
39,41	74,26	21,04	34,34	19,705	13,26	3,066

19,705 Äquivalente Sauerstoff wurden hiernach zur Oxydation verwandt, 13,26 davon wurden zurückgewonnen und 3,066 wurden zur Oxydation von  $CO$  zu  $CO_2$  verbraucht. Für die Oxydation des Carbonyleisens zu  $Fe^{+++}$  und der beiden  $H$ -Atome verbleibt somit ein Rest von  $3,379 \cdot 1/1000$ -Äquivalenten Sauerstoff. Aus dem im Zersetzungsgefäß gravimetrisch gefundenen, in verdünnter Salzsäure

<sup>1)</sup>  $0^\circ$ , 760 mm.



löslichen Fe ( $= 0,03595$  g) errechnet sich ein Sauerstoffverbrauch von  $1,931 \cdot 1/1000$ -Äquivalenten, somit bleiben für die Wasserstoffoxydation  $1,448 \cdot 1/1000$ -Äquivalente Sauerstoff übrig, was  $16,22 \text{ cm}^3$  gasförmigem  $\text{H}_2$  entspricht.

Im Zersetzungsgefäß bleibt ein geringer in Salzsäure unlöslicher Rückstand, von Tetracarbonyl, das mit konzentrierter Salpetersäure zersetzt wird: Fe gefunden  $0,00399$  g, entspricht  $6,397 \text{ cm}^3$  CO. Das Gesamt-CO aus dem Hydrid, zu dem das durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydierte ( $\text{CO}_2$ , vgl. oben) hinzugerechnet werden muß, ist somit  $61,78 \text{ cm}^3$ ; das Gesamteisen  $= 0,03994$  g, was einer Wasserstoffmenge von  $16,02 \text{ cm}^3$  entspricht (gef. aus Oxydationsäquivalenten  $= 16,22 \text{ cm}^3$ ). Hieraus ergibt sich das Verhältnis **Fe : CO : H = 1 : 3,856 : 2,024**.

#### 5. Versuche über die Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff auf Eisencarbonylhydrid

Das Chlorwasserstoffgas wird mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet und in einer Falle auf  $-60^\circ$  vorgekühlt; hierauf wird es in ein zuvor evakuiertes, auf  $-35^\circ$  gekühltes Reaktionsgefäß, in dem sich etwas Hydrid befindet, eingesaugt. Das Hydrid erleidet hierbei keine Veränderung; es tritt weder Rotfärbung noch sichtbare Gasentwicklung oder Bildung von Tetracarbonyl ein. Auch beim mehrstündigen Durchleiten von trockenem HCl-Gas durch die mit Hydrid beschickte Falle bei  $-35^\circ$  bis  $-70^\circ$  erfolgt keine Reaktion. Diese tritt erst ein, wenn Spuren Feuchtigkeit in die Apparatur gelangen oder sich das Hydrid unter Bildung von Penta- und Tricarbonyl zu zersetzen beginnt; aus dem Tricarbonyl wird sodann u. a.  $\text{FeCl}_2$  gebildet, während aus dem Pentacarbonyl rasch das charakteristische Nonacarbonyl entsteht.

Die Einwirkung trockenen Jodwasserstoffgases ist prinzipiell analog, d. h. auch HJ ist ebenfalls indifferent gegenüber  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ .

#### 6. Einwirkung von Jod auf Eisencarbonylwasserstoff

Zur Untersuchung der Reaktion von Eisencarbonylwasserstoff mit Jod wurde eine auf  $-40^\circ$  vorgekühlte Lösung von Jod in absolutem Äther in dasselbe Reaktionsgefäß, das bereits zur Analyse des Hydrids verwendet war (vgl. Fig. 2) und eine kleine Menge frisch eindestilliertes Hydrid enthält (gleichfalls  $-40^\circ$ ), eingesaugt. Unter Zwischenschaltung einer Falle ( $-70^\circ$ ) wird mit einer Quecksilberpumpe verbunden. Das entstehende Pentacarbonyl wird in der Vorlage kondensiert und wie üblich mit ammoniakalischem  $\text{H}_2\text{O}_2$  zersetzt. Danach wird nach Einschalten einer neuen leeren Vorlage ( $-70^\circ$ ) die CO-Bestimmung der carbonylhaltigen Substanzen im Reaktionsgefäß durch Zugabe von Pyridin durchgeführt, wobei man durch Erwärmen auf etwa  $+40^\circ$  das überschüssige Pyridin vollständig in

die Vorlage überdestilliert. Schließlich wird der braungelbe Rückstand, der aus pyridinhaltigem  $\text{FeJ}_2$  ( $\text{FeJ}_2$  mit 2, 4 oder 6 Mol Pyridin) besteht, zur Eisenbestimmung in konzentrierter Salpetersäure gelöst, zum Vertreiben des Jods auf dem Wasserbad erwärmt und das Fe mit  $\text{NH}_3$  gefällt (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5  
Jod und Eisencarbonylwasserstoff

Nr.	Angewandt. Jod (g) pro 0,1 g Hydrid-Fe	CO in $\text{cm}^3$	$\text{H}_2$ in $\text{cm}^3$	Penta-Fe	Gesamt-Fe	% Penta-Fe	Freier $\text{H}_2$ in % des aus Fe ber.	CO ( $\text{cm}^3$ ) nach Pyridinzusatz	Gesamt-CO : Fe einschließlich Penta-CO	CO:Rückstand-Fe (nach Pyridinzusatz)
1	0,25	+20°: 32,83	3,79	0,0700	0,9715	72,07	9,72			
2	0,6	-34°: 1,97 0°: 45,48 +21°: 7,71	— 7,54 —	0,0092	0,0825	11,18	21,24	63,49	4,143 : 1	2,159 : 1
3	1,0	-38°: 3,41 0°: — +21°: 0,72	— — —	0,0068	0,0474	14,33	—	62,03	4,199 :	3,795 : 1

Bei Zugabe der vorgekühlten ätherischen Jodlösung zum Hydrid ( $-40^\circ$ ) wird die Lösung dunkelbraunrot, also dunkler als vorher. Starke Gasentwicklung (CO), die erst bei etwa  $0^\circ$  eintritt, geht Hand in Hand mit prozentual reichlicher Bildung von Pentacarbonyl, was jedesmal dann zu beobachten ist, wenn die angewandte Jodmenge im Verhältnis zum Hydrid gering war. Bei der Einwirkung von etwa 0,25 g gelöstem Jod auf das Hydrid (mit etwa 0,100 g Fe-Gehalt) wurden Pentacarbonylmengen von über 70% beobachtet (Versuch 1); bei Jodüberschuß — etwa 0,6 g Jod auf etwa dieselbe Hydridmenge — entstanden nur etwa 10% des Hydrids als Pentacarbonyl (Versuch 2). Bei noch größerem Jodüberschuß bleibt diese  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Bildung prozentual etwa gleich, die CO-Entwicklung geht aber auf ein Minimum zurück (Versuch 3). In diesem Fall entsteht aus Jod und Hydrid hauptsächlich  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ . Bei weniger Jodzugabe kann außerdem durch den nebenbei sich bildenden Jodwasserstoff das durch Selbstzerfall des Hydrids entstandene  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  zersetzt werden, so daß sich hieraus die besonders starke CO-Entwicklung und die große  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Menge erklärt. Das Verhältnis Fe : CO des im Zeretzungsgefäß sich befindenden Rückstandes schwankt infolgedessen zwischen 1 : 3,795 — also hauptsächlich  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$  — und 1 : 2,159



— einer Mischung von  $\text{FeJ}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ . Der Beweis, daß sich in jedem der beschriebenen Versuche tatsächlich  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$  gebildet hat, konnte mit Hilfe der Pyridinreaktion erbracht werden. Zunächst bildet sich hierbei bei Zimmertemperatur immer das tiefgrüne  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Pyr}_2\text{J}_2$ . Bei Pyridinüberschuß entsteht dann unter Abspaltung sämtlichen Kohlenoxyds zunächst das gelblich-weiße  $\text{FeJ}_2 \cdot 6\text{Pyr}$ . Die Bildung von HJ hat die Entstehung von Jodoform zur Folge, das sich gleichfalls in der Vorlage befindet:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HJ} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ; der gebildete Alkohol gibt dann mit überschüssigem Jod das Jodoform. Bei großem Jodüberschuß verschwindet endlich auch der freie Wasserstoff infolge der Bildung von HJ.

#### 7. Wasserstoffbestimmung im Eisencarbonylwasserstoff durch Titration mit Methylenblau

Eine genau bestimmte Menge Eisenpentacarbonyl, die nach dem früher<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren in die hoch evakuierte Carbonylapparatur eingebracht wird, wird mit einer n/2-Natronlauge 2 bis 3 Stunden lang geschüttelt, bis die Flüssigkeit völlig homogen ist. Die angewandte Laugenmenge wird abpipettiert und beträgt 3 bis 6 Mol  $\text{NaOH}/\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Um die störende Einwirkung der Lauge auf das Methylenblau auszuschalten, muß die stark alkalische Hydridlösung zunächst durch Zugabe einiger Kubikzentimeter n/2-Ammoniumchloridlösung abgestumpft werden. Nun erst wird eine n/20-Methylenblaulösung eingesaugt; das Methylenblau wird sofort entfärbt, während zugleich ein violettbrauner, flockiger Niederschlag<sup>2)</sup> in der alsdann rotbraunen, trüben Flüssigkeit entsteht. Man

Tabelle 6

Nr.	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ in g	n/2-NaOH in cm <sup>3</sup>	Mol Lauge pro $\text{Fe}(\text{CO})_5$	n/2-NH <sub>4</sub> Cl in cm <sup>3</sup>	n/20-Me- thylen- blau in cm <sup>3</sup>	Gef. Äqui- valente H pro Fe	CO <sub>2</sub> in cm <sup>3</sup>	Mol CO <sub>2</sub> pro Fe
1	0,1294	3,9	3	2,0	25,57	1,937	—	—
2	0,0777	2,35	3	1,5	16,13	2,034	—	—
3	0,1514	10,0	6,47	10,0	31,11	2,014	—	—
4	0,1441	7,35	5	6	29,70	2,020	—	—
5	0,0836	3,5	4	3,5	16,60	1,946	10,35	1,083
6	0,1098	5	4,5	5	22,72	2,028	12,92	1,029

<sup>1)</sup> W. HIEBER u. F. LEUTERT, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 158; Bestimmung der Menge angewandten  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  durch Abmessen oder Wägen.

<sup>2)</sup> Die genaue Charakterisierung dieses komplizierten Produktes ist natürlich für die Bestimmung nicht wesentlich; jedenfalls handelt es sich um lockere Additionsverbindungen des Leukofarbstoffes mit CO-ärmeren Eisencarbonylen, eventuell nach vorausgehender Disproportionierung des Radikals  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ .

setzt die Zugabe der Farbstofflösung so lange fort, bis die Farbe der Lösung rein blau ist. Der Überschuß des Methylenblaus wird schließlich im Stickstoffgegenstrom nach Zugabe von 3 cm<sup>3</sup> konzentriertem Ammoniak und 8 cm<sup>3</sup> n/1-Seignettesalzlösung mit n/20-Ferroammoniumsulfatlösung zurücktitriert.<sup>1)</sup> Hierbei ist der Endpunkt der Entfärbung der blauen Lösung sehr scharf zu beobachten.

Bei den Versuchen 5 und 6 wurde das Reaktionsgefäß nach der Titration an einer Hg-Pumpe (Vorlage!) vollständig evakuiert. Bei Zugabe von 30%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird die nach der Gleichung



entstandene Kohlensäure frei; sie wird abgepumpt und gasanalytisch bestimmt. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt der verwendeten Lauge war bei diesen Versuchen bekannt.

#### Ätherextraktion des Leukomethylenblaus

Durch besondere Versuche ließ sich zeigen, daß sich das bei der Titration gebildete Leukomethylenblau aus dem Reaktionsgemisch mit Äther extrahieren läßt. Die titrierte Lösung wird hierzu nach F. HEIN im N<sub>2</sub>-Gegenstrom in ein Extraktionsgefäß gebracht; während der Extraktion durchströmt zur Vermeidung des Luftsauerstoffs ein langsamer N<sub>2</sub>-Strom das Gefäß. Nach 2 Tagen ist das Leukomethylenblau vollständig extrahiert; die schwach rote Ätherlösung wird an der Luft sofort tiefblau unter Rückbildung von Methylenblau.

#### Über die Einwirkung von Lauge auf Eisentetracarbonyl

Da die Löslichkeit von Eisentetracarbonyl in Lauge nur sehr gering ist, muß die Umsetzung durch kräftiges, stundenlanges Schütteln herbeigeführt werden. Die so entstehende dunkelbraune bis braunrote Flüssigkeit enthält stets noch wenig dunklen Niederschlag, der aus Eisentetracarbonyl besteht, das sich der Umsetzung mit Lauge entzogen hat. Der Grad der Einwirkung der Lauge auf das Eisentetracarbonyl ist, wie besondere Versuche ergaben, weitgehend abhängig von der Stärke der angewandten Lauge und von der Schütteldauer, wogegen die Menge der Lauge pro Tetracarbonyl keinen Einfluß auf die Umsetzung hat. In einem Fall reagierten so nur 22,4% des angewandten Eisentetracarbonyls mit der Lauge, günstigenfalls konnte eine Umsetzung von 52% erreicht werden (Versuch 2).

Da nun bei der Einwirkung der Lauge auf das Eisentetracarbonyl Eisenpentacarbonyl entsteht, so muß infolge der gleichzeitig eintretenden Reaktion zwischen diesem und der Lauge Carbonat und Eisencarbonylwasserstoff gebildet werden (S. 151). In Versuch 1 wurde daher die erhaltene Reaktionslösung nach dem Abfiltrieren des ungelösten Tetracarbonyls mit Barytlösung versetzt und zur vollständigen Ausfällung des entstandenen Bariumcarbonats noch Aceton zugegeben.<sup>2)</sup> Nach Kühlung auf 0° wurde filtriert, gewaschen und das CO<sub>2</sub> durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure gasanalytisch bestimmt.

<sup>1)</sup> F. HEIN u. Mitarbeiter, Ber. **62** (1929), 1151.

<sup>2)</sup> W. HIEBER u. F. LEUTERT, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 158.



In Versuch 2 wird nach der Filtration des nicht umgesetzten Eisentetracarbonyls die rotbraune Flüssigkeit, die sich in einem hochevakuierten Gefäß befindet, mit 30%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert. Die Lösung wird unter stürmischer Gasentwicklung zunächst rot (Tricarbonylverbindung), dann scheidet sich langsam Eisentetracarbonyl aus. Die Gasanalyse zeigt, daß neben  $\text{CO}_2$  auch Wasserstoff entwickelt wurde, dessen Menge infolge der gleichzeitigen Zersetzung des vorhandenen Eisencarbonylwasserstoffs noch erheblich größer ist, als es dem Ferriion entspricht. Bei diesen Versuchen werden etwa 0,5 Mol  $\text{CO}_2$  pro Mol umgesetzten Carbonyleisens gefunden; Gase entstehen dagegen bei der Basenreaktion des Eisentetracarbonyls nicht, wie durch Parallelversuche festgestellt wurde.

Es wurde nun versucht, den Wasserstoff, welcher der gebildeten Carbonatmenge äquivalent sein muß und jedenfalls als Eisencarbonylwasserstoff vorliegt, mit Methylenblau nachzuweisen. Tatsächlich entfärbt die braunrote Reaktionslösung nach Zugabe von  $n/2\text{-NH}_4\text{Cl}$  sofort die  $n/20$ -Methylenblaulösung, die gefundenen Wasserstoffäquivalente betragen 1,51 und 1,25 pro Fe. Beim Ansäuern mit 30%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach der Titration findet man wieder  $\text{CO}_2$ , diesmal aber nur sehr kleine Wasserstoffwerte, die nunmehr lediglich den gebildeten, geringen  $\text{Fe}^{++}$ -Mengen entsprechen dürften (Vers. 3 und 4).

Tabelle 7

	$\text{Fe}(\text{CO})_4$ in g	Mol Lauge pro Fe	Stärke der Lauge	Nicht umgesetztes Tetraeisen		$\text{CO}_2$	
				in g	in %	in $\text{cm}^3$	Mol/Fe
1	0,3448	5	1 n	0,0724	61,36	9,89	0,540
2	0,5696	7—8	1 n	0,0936	48,07	18,99	0,479
3	0,3260	6,5	n/2	0,0865	77,58	7,17	0,718
4	0,4483	6,5	n/2	0,1474	67,28	13,97	0,695

	CO		$\text{H}_2$ $\text{cm}^3$ nach dem Ansäuern	$\text{Fe}^{++}$ g nach dem Ansäuern	Äquivalente $\text{H}_2/\text{Fe}$ mit Methylen- blau titriert
	$\text{cm}^3$ nach dem Ansäuern	Mol/Fe			
1	0	0	—	—	—
2	0	0	15,3	0,0118	—
3	4,43	0,444	1,48	Spur	1,51
4	8,89	0,442	1,2	Spur	1,25

#### 8. Einwirkung von Pyridin und o-Phenanthrolin auf Eisencarbonylwasserstoff

##### a) Vorversuche mit der alkalischen Hydridlösung

1. Schüttelt man unter Luftausschluß die schwach gelbe, alkalische Hydridlösung mit absolutem Äther, so werden beide Schichten sehr schwach rotgelb, die Ätherschicht ist vollkommen klar, die wäßrige Schicht dagegen leicht getrübt. Längeres Schütteln bewirkt beiderseits eine geringe Farbvertiefung zu schwach rotbraun. Eine Eisenbestimmung in den getrennten Schichten zeigt, daß die obere Ätherschicht nur 1,1%, die alkalische Schicht dagegen 98,9% des Gesamteisens enthält.

2. Im Gegensatz dazu stehen Untersuchungen mit Pyridin, welche zeigen, daß hier das Eisen fast quantitativ in die Pyridinschicht übergeht. Bei Zugabe des Pyridins zur Hydridlösung, mit der es sich nicht mischt, wird nach längerem Schütteln die alkalische untere Schicht undurchsichtig weiß, die obere Pyridinschicht ist rotbraun. Die untere alkalische Lösung enthält nur noch 4,2% Fe vom Gesamteisen. Die obere Pyridinschicht wird an der Luft sofort tiefrot; allem Anschein nach liegt eine Lösung von Hydrid in Pyridin bzw. eine gegen Luftsauerstoff empfindliche, in Pyridin lösliche Verbindung des Hydrids mit Pyridin vor.

#### b) Freier Eisencarbonylwasserstoff und Pyridin

Bei  $-40^{\circ}$  wird in ein hochevakuiertes Reaktionsgefäß, das reines Carbonylhydrid enthält, reinstes Pyridin von gleichfalls  $-40^{\circ}$  eingesaugt. Das fast farblose Hydrid gibt sofort bei Zutritt der ersten Spuren Pyridin gelbe Kristalle, die das ganze Gefäß bedecken. Bei weiterer Pyridinzugabe werden diese gelben Kristalle aber vollständig mit dunkelorangeter Farbe gelöst. Bei Zimmertemperatur werden entstandene Gase abgepumpt und das überschüssige Pyridin abdestilliert. Hierbei zeigt sich, daß die gesamte gelbrote Flüssigkeit in die Vorlage übergeht und daß im Reaktionsgefäß nur wenig roter Rückstand bleibt. Die Analyse des abgepumpten Gases ergab:  $0,09 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ ,  $0,91 \text{ cm}^3 \text{ CO}$  und  $1,8 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ . Zur Feststellung, ob bei der Destillation das bei gewöhnlicher Temperatur sonst so leicht zersetzliche Hydrid in die Vorlage destilliert sei, wurde die rotgelbe Flüssigkeit nach Zugabe von  $5 \text{ cm}^3 \text{ n}/2$ -Ammoniumchloridlösung mit  $\text{n}/20$ -Methylenblaulösung titriert. Das Methylenblau wird ganz glatt reduziert, der Umschlagspunkt ist durch himbeerfarbene Flocken in schwach blauer Flüssigkeit gekennzeichnet. Der verbrauchten Methylenblaumenge von  $93,6 \text{ cm}^3$  entsprechen  $0,3978 \text{ g}$  Hydrid ( $= 0,1307 \text{ g Fe}$ ). Da im roten Rückstand des Reaktionsgefäßes nach Zersetzung mit 3%igem, ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd nur  $0,0151 \text{ g Fe}$  gefunden werden, ist das Verhältnis

$$\text{Fe}_{\text{Rückstand}} : \text{Fe}_{\text{Vorlage}} = 10,36 : 89,64.$$

#### c) Freier Eisencarbonylwasserstoff und o-Phenanthrolin

Bei  $-40^{\circ}$  wird in ein hochevakuiertes Gefäß, das reinen Eisencarbonylwasserstoff enthält, eine auf  $-40^{\circ}$  gekühlte methylalko-



holische Lösung von o-Phenanthrolin eingesaugt. Es fällt sofort ein stark orangeroter flockiger Niederschlag aus, die Flüssigkeit wird ebenfalls tief orangerot gefärbt. Die bei dieser Temperatur abgesaugte Gasmenge (wenig CO und H<sub>2</sub>) beträgt nur 3 cm<sup>3</sup>. Da Vorversuche zeigten, daß sich das Gemisch bei Zimmertemperatur unter Wasserstoffentwicklung dunkelrot färbt, wurde der orangerote Niederschlag nach der oben beschriebenen Weise in einer besonders hierfür konstruierten Reaktionsbirne erzeugt. Nach Füllung des Reaktionsgefäßes mit Stickstoff wurde das auf etwa - 35° gekühlte Gemisch rasch durch ein seitlich angesetztes Schliffilter abgesaugt und mit gut gekühltem Methanol und Petroläther gewaschen. Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhält man ein rotgelbes, kristallines Produkt, dessen Eisen- und Stickstoffgehalt mikroanalytisch festgestellt wurde. Daß tatsächlich eine Additionsverbindung vorliegt, wird außer dem Analysenergebnis besonders dadurch gestützt, daß die Bildungsreaktion von keinerlei Gasentwicklung begleitet ist.

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	Gef. Fe 10,87%	N 10,47%
	Ber. „ 10,54%	„ 10,57%.

Dieselbe Verbindung entsteht auch direkt bei Zugabe von methylalkoholischer o-Phenanthrolinlösung zu einer alkalischen Hydridlösung als orangeroter, flockiger Niederschlag. Man verwendet etwa 2 cm<sup>3</sup> Fe(CO)<sub>5</sub>, 15 g NaOH und 40 cm<sup>3</sup> Wasser für die Hydridlösung und versetzt mit einer Lösung von 1—1,5 g Phenanthrolin in etwa 30 cm<sup>3</sup> reinstem Methanol. Störend ist hierbei die gute Löslichkeit der Substanz in Methanol und das teilweise Ausfallen von o-Phenanthrolin in der alkalischen Lösung; andere Lösungsmittel können aber wegen der besonderen Löslichkeitsverhältnisse nicht verwendet werden. Gasentwicklung tritt bei der Entstehung des Additionsproduktes auch hier nicht ein. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit Wasser, Methanol und zuletzt mit Petroläther (40°) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Die orangerote, methylalkoholische Lösung der Substanz erleidet selbst beim Erhitzen auf 50° keine Zersetzung. Mit 30%iger Schwefelsäure wird sofort Eisencarbonylwasserstoff frei, der sich alsbald in bekannter Weise weiter zersetzt. Eine quantitative Bestimmung des Wasserstoffs in der Additionsverbindung Fe(CO)<sub>4</sub>H<sub>2</sub> · 2o-Phthrl ist, wie auch Blindversuche am Fe(CO)<sub>3</sub>Phthr · Pyr<sub>2</sub><sup>1)</sup> ergaben, weder durch Säurezersetzung noch durch thermische Zersetzung möglich.

<sup>1)</sup> W. HIEBER u. F. MÜHLBAUER, Ber. 65 (1932), 1082.

**Zusammenfassung**

Auf Grund der Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls,  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 + \text{CO}_3^{--}$ , wird der Eisencarbonylwasserstoff dargestellt und durch fraktionierte Hochvakuumdestillation bei tiefen Temperaturen in reinem Zustand isoliert. Die thermochemischen Daten sind, wie Tensionsmessungen ergeben haben, denen des Nickelcarbonyls und Eisenpentacarbonyls sehr ähnlich; der Schmelzpunkt liegt bei  $-70^\circ$ . Von den chemischen Eigenschaften steht die charakteristische Selbstzersetzlichkeit nach  $2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2 = \text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Fe}(\text{CO})_3 + 2\text{H}_2$  im Vordergrund, deren quantitative Untersuchung zugleich die vollständige Analyse des Hydrids liefert. Die Reaktion mit Jod führt überwiegend zur Entstehung des Tetracarbonyljodids,  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ . Die chemische Charakterisierung der Wasserstoffbindung im Eisencarbonylwasserstoff geschieht u. a. durch die quantitative Titration des Wasserstoffs mit Methylenblau, ferner besonders auf Grund der Feststellung, daß die Wasserstoffkerne als Additionszentren für Pyridinstickstoff wie für Hydroxylionen fungieren können, wie die Alkalibeständigkeit des Hydrids und die präparativ aufgefundene Bildung von stabilen Additionsverbindungen mit Pyridin oder o-Phenanthrolin beweist. Eine Rückfolgerung, daß der freie Carbonylwasserstoff „Säurenatur“ besitzt, erscheint indessen nicht gerechtfertigt. Vielmehr führen die chemischen wie die physikalischen Eigenschaften zu dem Schluß, daß der Eisencarbonylwasserstoff eine Verbindung von symmetrischer, abgeschlossener Elektronenkonfiguration mit 18 Elektronen darstellen muß, d. h. infolge der förmlichen oder zumindest sehr weitgehenden Einbeziehung der Wasserstoffatome in den Verband des Metallatoms bzw. des Radikals  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  liegt — als einzigem bisher bekannten Fall dieser Art — eine ähnlich tiefgehende Beeinflussung der Eigenschaften vor, wie sie entsprechend bei der Gruppe der Hydride der vor den Edelgasen stehenden Elemente bekannt ist.

Die Durchführung der Arbeit wurde durch die Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und die Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

**Heidelberg, Chemisches Institut der Universität, 23. März 1933.**

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1933.



## Über die Struktur der Unterphosphorsäure

VON PAUL NYLÉN UND OTTO STELLING

Die Unterphosphorsäure ist seit ihrer Entdeckung durch SALZER im Jahre 1877 der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Trotzdem darf die Struktur dieser Säure bei weitem nicht als sicher gestellt betrachtet werden. Alle Diskussionen über ihre Konstitution erfordern in erster Linie eine sichere Kenntnis der Molekulargröße, also ob der Säure die einfache Formel  $\text{H}_2\text{PO}_3$  oder die verdoppelte  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  zukommt; hierüber gehen aber die Meinungen bis zum heutigen Tag weit auseinander.<sup>1)</sup>

Eine große Rolle für die vorliegende Konstitutionsfrage haben die Untersuchungen der Ester der Unterphosphorsäure gespielt. Unter anderen haben sich ROSENHEIM und Mitarbeiter<sup>2)</sup> wiederholt mit ihrem Studium beschäftigt; sie haben ebullioskopische Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln für den Methyl-, Äthyl- und Benzylester ausgeführt. Die Versuche ergaben übereinstimmend, daß den Estern die einfache Formel  $\text{R}_2\text{PO}_3$  zukommt. Gegen ihre Versuche kann der Einwand erhoben werden, daß das bei der Einwirkung von Alkyljodid auf Silberhypophosphat erhaltene Rohprodukt zur Verwendung kam.

A. E. ARBUSOW und B. A. ARBUSOW<sup>3)</sup> haben auch in einer Arbeit, auf die wir unten zurückkommen, die Meinung ausgesprochen, daß ROSENHEIM „anstatt Unterphosphorester ein Stoffgemisch mit unbekannter Zusammensetzung in Händen hatte, das bei der Analyse nur zufällig der Formel des Unterphosphoresters entsprach“. Dieser Meinung können wir auf Grund eigener Versuche (vgl. S. 171) völlig beistimmen.

MILOBEDZKI und WALCZYNSKA<sup>4)</sup> haben versucht, Ester der Unterphosphorsäure auf anderem Wege zu gewinnen, u. a. durch

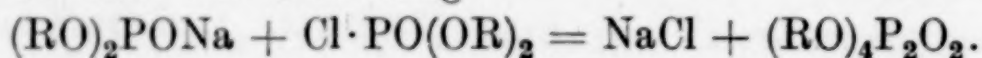
<sup>1)</sup> Vgl. die Übersicht im Handbuch von MELLOR, Bd. VIII, London 1928.

<sup>2)</sup> A. ROSENHEIM, W. STADLER u. F. JAKOBSON, Ber. 39 (1906), 2838; A. ROSENHEIM u. M. PRITZE, Ber. 41 (1908), 2708; A. ROSENHEIM u. J. PINSKER, Ber. 43 (1910), 2003, 2838.

<sup>3)</sup> A. E. ARBUSOW u. B. A. ARBUSOW, Journ. prakt. Chem. 130 (1931), 114.

<sup>4)</sup> T. MILOBEDZKI u. J. WALCZYNSKA, Roczn. Chem. 8 (1928), 486.

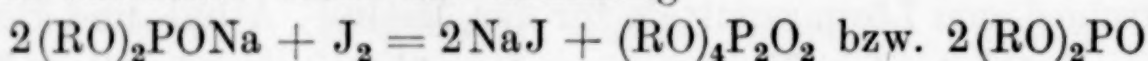
die Einwirkung von Natriumdiäthylphosphit auf Diäthylphosphorsäurechlorid nach der Gleichung



Im Rahmen der Untersuchungen über das Verhalten von Natrium-diäthylphosphit gegen Halogenverbindungen hat der eine von uns dieselbe Reaktion studiert. Die Resultate sind früher veröffentlicht worden.<sup>1)</sup>

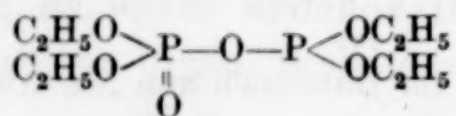
Im Gegensatz zu den erwähnten Forschern, die ein hauptsächlich aus Diäthylphosphit bestehendes Destillat erhielten, habe ich als Hauptprodukt bei wiederholten Versuchen eine bei 160—170° unter 8—9 mm Druck siedende Flüssigkeit isolieren können. Auch nach mehreren Destillationen bei verschiedenen Drucken stellt die Flüssigkeit eine Mischung dar und zwar — wie die Analysenwerte, der Siedepunkt und vor allem das Verhalten gegen Wasser und Sauerstoff vermuten lassen — eine Mischung des Tetraäthylesters der Pyrophosphorsäure und des bei der Umsetzung primär gebildeten Produkts —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}$  bzw.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{P}_2\text{O}_2$ .

An anderem Orte hat der eine von uns<sup>1)</sup> über die Reaktion zwischen Natriumdiäthylphosphit und Jod in indifferenten Lösungsmitteln berichtet. Nach der Gleichung



ließ sich erwarten, daß dabei der Unterphosphorsäureester entstehen sollte. Tatsächlich konnte auch durch Vakuumdestillation eine farblose Flüssigkeit isoliert werden, deren Analysendaten der Formel des Unterphosphorsäureesters entsprachen. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben mit der Konzentration ansteigende Werte, der auf die Konzentration Null extrapolierte Wert lag etwa bei dem für die einfache Formel  $(\text{RO})_2\text{PO}$  verlangte.

Später haben A. E. ARBUSOW und B. A. ARBUSOW<sup>2)</sup> die Umsetzung zwischen Natrium-diäthylphosphit und Brom in großem Maßstabe untersucht. Als Hauptprodukt erhielten sie dieselbe Verbindung wie oben. Eine eingehende Untersuchung dieser Verbindung nebst Molekulargewichtsbestimmung macht es wahrscheinlich, daß sie nach der Formel



konstituiert ist.

<sup>1)</sup> P. NYLÉN, „Studien über organische Phosphorverbindungen“. Upsala, 1930. S. 63.

<sup>2)</sup> A. E. ARBUSOW u. B. A. ARBUSOW, l. c., S. 103.



Nach dem Erscheinen der Abhandlung von ARBUSOW haben wir den Ester nochmals hergestellt, um jede Unsicherheit bezüglich des Molekulargewichts zu beseitigen; die Molekulargewichtsbestimmungen von ARBUSOW sind nämlich bei ungewöhnlich hoher Konzentration ausgeführt, bei denen Assoziationen eintreten können. Durch neue Molekulargewichtsbestimmungen an absolut reiner Substanz<sup>1)</sup> können wir die Resultate von ARBUSOW bestätigen.<sup>2)</sup> Dagegen haben wir entgegen der Angabe von ARBUSOW (l. c. S. 114) wiederum gefunden, daß der Ester — sogar unter Wärmeentwicklung — Sauerstoff absorbiert, er geht dabei in den Pyroester über.

Durch die Feststellung der Existenz einer Verbindung von der oben angegebenen Formel ist aber die Konstitution der Unterphosphorsäure nicht ohne weiteres erledigt. Denn es muß bemerkt werden, daß jener Ester in keiner genetischen Beziehung zur Unterphosphorsäure steht, der Ester wird nicht aus Unterphosphorsäure, sondern auf ganz anderem Weg dargestellt und er läßt sich auch nicht durch Verseifung in diese überführen, da mit Wasser eine Spaltung in die Ester der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure eintritt.

Die Überzeugung, daß der Unterphosphorsäure eine andere Struktur als jenen Estern zukommt, veranlaßte uns, die Reaktion zwischen Silberhypophosphat und Äthyljodid von neuem in Angriff zu nehmen. Versuche in geringerem Maßstabe bestätigten nur die Angabe von ROSENHEIM und PRITZE, daß der Äthylester leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Wenn größere Mengen ( $> 150$  g Silbersalz) auf einmal verarbeitet wurden, gelang es uns jedoch, durch Destillation im Hochvakuum eine farblose Flüssigkeit zu isolieren. Leider konnte trotz wiederholter Destillationen kein

<sup>1)</sup> Ein vorzügliches Kriterium des Reinheitsgrades hat man in der Titration mit Jod in bicarbonat-alkalischer Lösung nach vorhergehender Hydrolyse mit Säure bei  $100^{\circ}$ . Nach ARBUSOW entstehen u. a. folgende drei durch Destillation zu trennende Verbindungen: Tetraäthylpyrophosphit, Tetraäthylhypophosphat und Tetraäthylpyrophosphat. Die Werte ihrer Brechungsexponenten liegen einander sehr nahe, auch die prozentualen Gehalte von P und C sind wenig verschieden. Sie unterscheiden sich aber beträchtlich bezüglich der Menge dreiwertigen Phosphors: die erste Verbindung enthält  $22,6\%$ , die mittlere  $11,3\%$  und endlich die dritte  $0\%$ .

<sup>2)</sup> Daß das Molekulargewicht in der Arbeit von NYLÉN bei kleinen Konzentrationen zu niedrig ausfiel, hängt vielleicht mit dem Gebrauch eines einfachen Siedeapparates nach BECKMANN ohne Dampfmantel zusammen. In unseren neuen Versuchen kam ein Apparat mit Dampfmantel zur Verwendung. Vorsichtsmaßregeln gegen Luftfeuchtigkeit wurden auch bei den ersten Bestimmungen getroffen.

chemisches Individuum in reinem Zustand gewonnen werden: der Phosphorgehalt war etwa 22,2%, während Tetraäthylhypophosphat 22,6% verlangt. Von Wichtigkeit ist, daß das Produkt weder in unverdünntem Zustand noch in Ätherlösung Jod verbraucht; nach Erhitzen mit Salzsäure dagegen wird in bicarbonat-alkalischer Lösung eine Jodmenge verbraucht, die über 40% Phosphor in dreiwertiger Form entspricht. Dies zusammen mit u. a. dem Wert des Brechungsexponenten — vgl. die untenstehende Zusammenstellung — schließt die Möglichkeit aus, daß das Produkt eine Mischung von  $(C_2H_5O)_2OP \cdot O \cdot P(OC_2H_5)_2$  und Tetraäthylpyrophosphat darstellt.

	$(C_2H_5O)_2OP \cdot O \cdot P(OC_2H_5)_2$	Tetraäthylpyrophosphat	Produkt aus Silberhypophosphat und $C_2H_5J$
Siedep. <sub>0,2</sub> . . .	etwa 90°	etwa 115°	etwa 110°
$n_D^{20}$ . . . . .	1,428	1,422	1,433
% P total . . .	22,6	21,4	22,2
% P dreiwertig	11,3	0	9,4

Direkte Molekulargewichtsbestimmungen an der freien Unterphosphorsäure liegen von CORNEC<sup>1)</sup> vor: kryoskopische Messungen in wäßriger Lösung ergaben Werte, die für die Formel  $H_4P_2O_6$  sprachen, Ergebnisse, die von ROSENHEIM und PINSKER<sup>2)</sup> durch einige Messungen an verdünnten Lösungen bestätigt wurden. Da keine Bestimmungen der Azidität der Lösungen gemacht wurden, konnte der Einfluß der Dissoziation nicht genau berücksichtigt werden.

In seiner letzten Arbeit ist ROSENHEIM<sup>3)</sup> der Meinung, daß die Konstitution der Unterphosphorsäure von der ihrer Ester verschieden sei. Das Molekulargewicht der Säure entspreche der Formel  $H_4P_2O_6$ , dasjenige ihrer Ester der einfachen Formel  $R_2PO_3$ .

REMY<sup>4)</sup> hat sich jüngst für die einfache Formel ausgesprochen. Er findet, daß für die Verdopplung der Formel kein Grund vorliegt. „Die Säure ist jedoch als eine koordinativ ungesättigte Verbindung anzusprechen — und die sich dementsprechend in wenig verdünnten Lösungen auch zum Teil polymerisiert, wie dies kryoskopische Daten ergeben haben“.

<sup>1)</sup> E. CORNEC, Compt. rend. **150** (1910), 108.

<sup>2)</sup> A. ROSENHEIM u. J. PINSKER, Ber. **43** (1910), 2003.

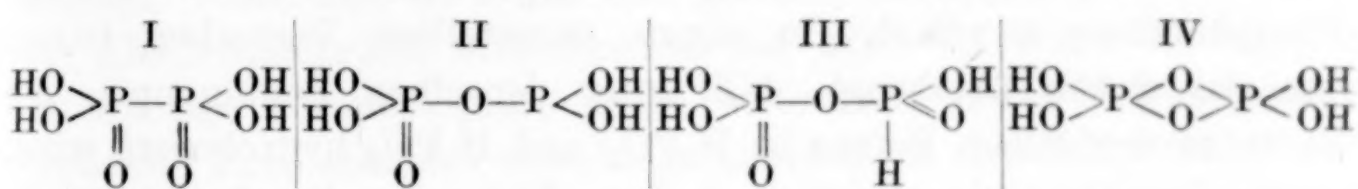
<sup>3)</sup> A. ROSENHEIM, Z. phys. Chem. Abt. A. **139** (1928), 12.

<sup>4)</sup> H. REMY, „Lehrbuch d. anorg. Chemie“. Leipzig 1931. Bd. I, S. 498.



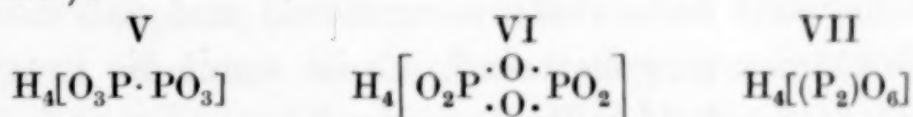
Wegen dieser Verschiedenheit in der Auffassung über die Molekulargröße hielten wir es für angemessen, noch einmal kryoskopische Messungen der freien Säure sowie des sauren Natriumsalzes durchzuführen. Die experimentellen Daten sowie die Berechnungsmethode<sup>1)</sup> finden sich im experimentellen Teil. Aus den Tabellen 1 und 2 ist zu schließen, daß der Säure unzweifelhaft die doppelte Formel  $H_4P_2O_6$  zukommt. Der Umstand, daß sich in der Tabelle 1 kein Einfluß der Konzentrationen bemerkbar macht, und vor allem die Tatsache, daß auch das Na-Salz die doppelte Formel aufweist, widerspricht REMY's Annahme einer Polymerisation der einfachen Moleküle  $H_2PO_3$  in wenig verdünnten Lösungen.

Für eine Säure mit der Molekularformel  $H_4P_2O_6$  läßt sich nach der klassischen Valenztheorie eine ganze Reihe Konstitutionsformeln aufstellen, von denen folgende schon in der Literatur vorkommen:



Die Formeln I und II wurden schon von SALZER vorgeschlagen. Formel III, vorläufig von ZILG<sup>2)</sup> angeführt, ist die tautomere Ketoform von II. Formel IV mit zwei vierwertigen Phosphoratomen haben TREADWELL und SCHWARZENBACH<sup>3)</sup> aufgestellt.

Andere formal denkbare Formeln — z. B. mit Peroxydbindungen oder oxydoartigen Ringen — wollen wir nicht weiter diskutieren. Dagegen werden die Koordinationsformeln im WERNER'schen Sinne aufgeschrieben und mit den Formeln I—V verglichen. Mit den gewöhnlichen Koordinationszahlen 4 oder 6 und mit der Tatsache vor Augen, daß die Säure vierbasisch ist, finden wir folgende drei Möglichkeiten<sup>4)</sup>:



Wenn wir nicht näher auf die Frage eingehen wollen, ob die Wasserstoffatome der Säure an bestimmte O-Atome oder an das

<sup>1)</sup> Vgl. O. STELLING, Z. phys. Chem. **117** (1925), 198, wo die Messungen von ROSENHEIM mit der phosphorigen Säure unter ähnlichen Gesichtspunkten diskutiert sind.

<sup>2)</sup> H. ZILG, „Zur Kenntnis der Unterphosphorsäure und ihrer Salze“. Diss. Frankfurt a. M. 1928.

<sup>3)</sup> W. D. TREADWELL u. G. SCHWARZENBACH, Chem. Zbl. **1928**, II, 1991.

<sup>4)</sup> Formel V ist früher von ROSENHEIM [Z. phys. Chem. Abt. A. **139** (1928), 12] aufgestellt.

ganze Anion als solches gebunden sind, sondern nur die gegenseitige Bindung der P- und der O-Atome berücksichtigen, dann wird es eigentlich kein größerer Unterschied zwischen den Formeln V und I bzw. VI und IV.

Den Formeln II und III entsprechende Koordinationsformeln lassen sich unter den gegebenen Voraussetzungen nicht aufschreiben. Diese Formeln sind auch aus allgemein chemischen Gründen ohne weiteres auszuschalten, und zwar die Formel III wegen der Vierbasizität und II wegen der Resistenz der Säure gegen Oxydationsmittel. Weder Halogen noch Salze der edlen Metalle, noch Salpetersäure haben die geringste Einwirkung. Nur Kaliumbichromat und Kaliumpermanganat greifen die Säure in saurer Lösung bei höherer Temperatur an. JUNG<sup>1)</sup> hat jüngst gefunden, daß das erste Mittel unter gewissen Bedingungen die Säure nahezu quantitativ zu Phosphorsäure oxydiert. In eigens angestellten Versuchen haben wir uns davon überzeugt, daß unter denselben Bedingungen die Säure zu demselben Betrag in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_3$  hydrolysiert wird, es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Unterphosphorsäure tatsächlich intakt gegen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ist und nur in dem Maße, wie sie hydrolysiert wird, mit dem Oxydationsmittel reagiert. Was  $\text{KMnO}_4$  anlangt, so haben wir experimentell gefunden, daß die Hydrolyse eine untergeordnete Rolle spielt, die unveränderte Unterphosphorsäure wird also von  $\text{KMnO}_4$  bei höherer Temperatur angegriffen. Nach allen Erfahrungen müßte eine Verbindung von der Formel II wenigstens mit Halogen reagieren, weshalb somit auch diese Formel nicht für die in Frage stehende Säure paßt.

Zwischen den Formeln V und VII ist eigentlich nur ein formaler Unterschied, denn durch VII wollen wir nur andeuten, daß die beiden Phosphoratome sehr nahe zusammengehören und daß sie gemeinsam von sechs O-Atomen umgeben sind. Es ist somit die Frage, ob sämtliche sechs O-Atome beiden P-Atomen gehören oder ob jedes P drei O an sich bindet. Dies dürfte wohl erst durch eine genaue röntgenkristallographische Untersuchung entschieden werden können. Jedenfalls dürfte die räumliche Lagerung der O-Atome sich einem mehr oder weniger deformierten Oktaeder nähern.<sup>2)</sup>

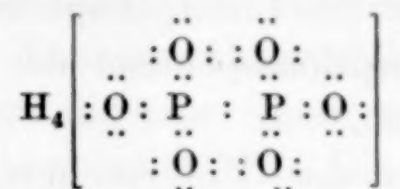
Bekanntlich besitzt Phosphor in seinen Verbindungen die Valenzahlen drei und fünf, was damit zusammenhängt, daß das Phosphor-

<sup>1)</sup> W. JUNG, Diss. Berlin, 1930.

<sup>2)</sup> Vgl. bez. Dithionsäure G. HÄGG, Z. phys. Chem. (B) 18 (1932), 199.



atom fünf Valenzelektronen besitzt. Gemäß der Formel V wurden von diesen Elektronen von jedem Atom vier für die Bindung der drei Sauerstoffatome verwendet und das fünfte bewirkt die Bindung P-P. Wir erhalten somit folgende Elektronenformel<sup>1)</sup>



Diese stellt in gewissem Grad eine gesättigte Verbindung dar, obwohl durch kräftige Oxydationsmittel die Bindung P-P gespalten werden kann. Die P<sub>2</sub>-Gruppe der Formel VII besitzt in Summe 10 Valenzelektronen, wovon 2 die Bindung innerhalb der Gruppe bewirken und die übrigen 8 für die Bindung der 6 O-Atome benutzt werden. Auch hier ist somit eine gewisse Sättigung vorhanden und die Elektronenformel wird dieselbe wie nach V. Wäre VI dagegen die richtige Formel, müßte jedes P-Atom ein freies Valenzelektron besitzen. Eine solche Verbindung müßte doch ziemlich instabil und leichtoxydabel sein. Sicher müßte z. B. Halogen davon leicht addiert werden. Das ist jedoch nicht der Fall, weshalb diese Formel sehr an Wahrscheinlichkeit verliert. Für die Formeln V oder VII spricht auch die Tatsache, daß die Darstellungsmethoden der Säure alle<sup>2)</sup> auf eine gelinde Oxydation des Elementes zurückgehen, und hier liegt ja schon die Bindung P-P vor. Betreffs der Stabilität einer Bindung P-P läßt sich vorläufig nicht viel aussagen, obwohl viele Forscher sie als eine sehr labile Konfiguration ansehen. In diesem Zusammenhang sei jedoch auf die Analogie mit der Dithionsäure hingewiesen, der man gewöhnlich eine der Formel I oder V ähnliche Struktur zuschreibt HOO<sub>2</sub>S·SO<sub>2</sub>OH oder H<sub>2</sub>[O<sub>3</sub>S·SO<sub>3</sub>]. Diese Säure ist wie die Unterphosphorsäure in alkalischer Lösung beständig, in saurer Lösung zersetzt sie sich langsam in Schwefelsäure und schweflige Säure; gegen Oxydationsmittel ist sie intakt.

Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß die allgemeinen Eigenschaften der Säure und die allgemeinen valenzchemischen Überlegungen die obige Formel V oder VII sehr wahrscheinlich machen.

<sup>1)</sup> Vgl. G. N. LEWIS, „Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle“. Die Wissenschaft 77 (1927).

<sup>2)</sup> Vgl. jedoch eine nicht ganz sicher erscheinende Angabe von A. SÄNGER (Diss. Jena, 1886), wonach die Säure bei der Einwirkung von AgNO<sub>3</sub> auf H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> entsteht.

Der eine von uns hat schon vor mehreren Jahren gezeigt<sup>1)</sup>, daß man durch Untersuchungen der Röntgenabsorptionsspektren oft wichtige Schlußfolgerungen betreffs der Konstitution von den Verbindungen der leichteren Elemente ziehen kann. Um festzustellen, ob das auch für die Unterphosphorsäure möglich sei, haben wir die *K*-Röntgenabsorptionsspektren der Säure und von einigen ihrer Salze aufgenommen.

Aus dem Ergebnis der Untersuchungen von den Faktoren, welche auf die Wellenlängen der Absorptionskanten von den leichteren Elementen einwirken, lassen sich u. a. folgende für die Konstitutionsbestimmungen wichtige Regelmäßigkeiten ableiten: 1. Solche Verbindungen, in welchen die unmittelbare Umgebung des absorbierenden Atoms dieselbe ist, geben denselben Wellenlängenwert der Absorptionskante, in anderen Fällen im allgemeinen nicht. 2. Für ähnlich gebaute Verbindungen wird die Kante mit steigender Valenzzahl des absorbierenden Atoms härter. So geben z. B. sämtliche Phosphate dieselbe Phosphorabsorptionskante, die verschiedenen Sulfate dieselbe Schwefelkante usw. Die Phosphorkante des  $[\text{PO}_4]^-$ -Radikals ist z. B. härter als diejenige von  $[(\text{RO})_3\text{P}]$  usw. Wird dagegen im  $[\text{PO}_4]^-$ -Radikal das eine O-Atom nach dem anderen gegen andere Atome oder Atomgruppen ersetzt wie z. B. in der Reihe  $[\text{PO}_4]^- : [\text{RC} \cdot \text{PO}_3]^- : [(\text{RC})_2\text{PO}_2]^- : [(\text{RC})_3\text{PO}]$ , wo RC ein organisches Radikal bezeichnet, wird die Phosphorkante verschoben, und zwar in diesem Falle stetig gegen längere Wellen hin.

Wie im experimentellen Teil näher beschrieben wird, geben sowohl die Unterphosphorsäure selbst wie deren Na- und Ba-Salze nur eine Phosphorabsorptionskante und zwar mit dem Wellenlängenwert 5755,9 X.-E. Wir wollen nun die früher aufgestellten Formeln wieder einmal diskutieren um zuzusehen, welche davon mit diesem Befund sich vereinbaren lassen.

Formel II. Zu erwarten sind zwei Kanten und zwar in der Nähe von den  $[\text{PO}_4]^-$ - bzw. der  $[(\text{RO})_3\text{P}]$ -Kanten, d. h. mit den Wellenlängen 5750,7 bzw. 5759,9 X.-E.

Formel III. Auch hier sind zwei Kanten zu erwarten und zwar etwa diejenigen des  $[\text{PO}_4]^-$ - und des  $[\text{HPO}_3]^-$ -Radikals, d. h. 5750,7 bzw. 5754,1 X.-E.

<sup>1)</sup> O. STELLING, Über den Zusammenhang zwischen chem. Konst. und *K*-Röntgenabsorptionsspektren I. Mitt. Z. anorg. u. allg. Chem. **131** (1923), 48; XI. Mitt. Z. phys. Chem. (B) **19** (1932), 462.



Formel I bzw. V und VII. Hier ist jedes P-Atom von drei O- und einem P-Atom umgeben und die Phosphoratome sind fünf-wertig. Eine Verbindung mit derartig gebundenem Phosphor ist früher nicht röntgenspektroskopisch untersucht. Jedoch lassen sich Analogieschlußfolgerungen aus den Untersuchungen der Schwefelverbindungen ziehen. Natriumthiosulfat gibt zwei Schwefelabsorptionskanten, wovon die eine einem sechswertigen, die andere einem zweiwertigen S-Atom entspricht. Die Wellenlänge der „sechswertigen“ Kante läßt sich zu 4993,4 X.-E. bestimmen, während man für sechswertigen Schwefel in dem  $[\text{SO}_4]$ -Radikal 4988,1 X.-E. findet. Der Unterschied zwischen den Umgebungen der Schwefelatome ist ja der, daß im Thiosulfatradikal das sechswertige Schwefelatom von drei O- und einem S-Atom umgeben ist, im  $\text{SO}_4$ -Radikal dagegen von vier O-Atomen. Analog findet man für  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , wo auch eine S-S-Bindung anzunehmen ist, 4993 X.-E. für die Wellenlänge der Schwefelkante. Wenn das  $[\text{P}_2\text{O}_6]$ -Radikal nach den erwähnten Formeln gebaut ist, ist nur eine Kante zu erwarten, die aber etwas, und zwar ungefähr 5 X.-E., weicher ist als die  $\text{PO}_4$ -Kante. Tatsächlich finden wir, wie erwähnt, die eine Kante 5755,9 X.-E., die 5 X.-E. weicher ist als die  $\text{PO}_4$ -Kante (5750,7). Die Röntgenuntersuchungen stehen somit in vollkommenem Einklang mit den in Frage stehenden drei Formeln, die ja eigentlich nur verschiedene Schreibweisen für eine und dieselbe Konfiguration darstellen.

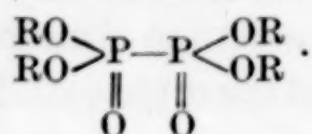
Formel IV bzw. VI. Es läßt sich nur voraussagen, daß eine Verbindung mit dieser Konfiguration eine Kante, die zwischen 5750,7 ( $\text{PO}_4$ ) und 5759,9 X.-E. ( $\text{RO}_3\text{P}$ ) liegt, geben muß. Wir finden nun 5756 X.-E., was hiermit übereinstimmt. Da aber sowohl die allgemeinen valenzchemischen Überlegungen, wie die chemischen Eigenschaften der Verbindungen sich mit dieser Konfiguration schwer vereinbaren lassen, wollen wir diese Formeln als sehr unwahrscheinlich betrachten.

#### Zusammenfassung

1. Neue kryoskopische Messungen an wäßrigen Lösungen der freien Unterphosphorsäure und des Na-Salzes haben die doppelte Formel  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  sichergestellt.

2. Sowohl die chemischen Eigenschaften, die Phosphor-Röntgenabsorptionskante der Säure und deren Na- und Ba-Salze wie die allgemeinen valenzchemischen Überlegungen deuten auf eine Konfiguration hin, die sich am besten mit den Formeln  $\text{R}_4[\text{O}_3\text{P} \cdot \text{PO}_3]$

oder  $R_4[(P_2)O_6]$  wiedergeben läßt. Gemäß der letzten Formel ist die Verbindung als eine Komplexverbindung zu verstehen, wo als Zentrum ein aus zwei Phosphoratomen bestehendes Gebilde wirkt. Die entsprechende Valenzstrichformel wird



### Experimenteller Teil

#### I. Molekulargewichtsbestimmungen (bearbeitet von P. NYLÉN)

**Ausgangsmaterial.** Die Unterphosphorsäure wurde zum allergrößten Teil durch Oxydation von gelbem P in Luft, hauptsächlich nach dem Verfahren von BANS<sup>1)</sup>, hergestellt. Eine kleinere Menge erhielten wir jedoch nach der Methode von CORNE<sup>2)</sup>, jedoch können wir den zahlreichen Nachfolgern, die diese Methode empfehlen<sup>3)</sup>, nicht beistimmen. Sehr oft kommt die anfangs stürmische Reaktion zum Stillstand und läßt sich nicht wieder in Gang bringen. Die freie Säure wurde über das Bleisalz mit  $H_2S$  in Freiheit gesetzt. In Analogie mit der phosphorigen Säure und den Phosphonsäuren<sup>4)</sup> läßt sich das Dihydrat  $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$  vorteilhaft aus Eisessig umkristallisieren. Sie besteht dann aus wohlausgebildeten Kristallen von rhombischem Habitus. Schmelzpunkt  $64-65^\circ$  (korr.). Zur Prüfung der Reinheit haben wir überall im folgenden Säure bzw. Lösung auf phosphorige Säure analysiert.<sup>5)</sup>

Die kryoskopischen Messungen wurden nach der Methode von RICHARD<sup>6)</sup> ausgeführt. Nach einer Bestimmung des Gefrierpunktes wurden etwa  $50 \text{ cm}^3$  Lösung herauspipettiert. In dieser wurde der Gehalt an Unterphosphorsäure durch Analyse auf Phosphor nach NEUMANN<sup>7)</sup> bestimmt. Die  $p_H$ -Messungen — an derselben Lösung — wurden mit der Chinhydronelektrode bei  $0^\circ$  ausgeführt. Als Vergleichselektrode diente ebenfalls eine Chinhydronelektrode in VEIBEL-Lösung ( $0,01 \text{ n-HCl} + 0,09 \text{ m-KCl}$ ). Da es hier auf Konzentrationen ankommt, wurde das  $p_H$  dieser Lösung gleich 2 ge-

<sup>1)</sup> C. BANS, Z. anorg. Chem. **6** (1894), 128.

<sup>2)</sup> J. CORNE, Chem. Zbl. **1882**, 611.

<sup>3)</sup> A. ROSENHEIM u. J. PINSKER, H. ZILG, W. JUNG, l. c.

<sup>4)</sup> P. NYLÉN, „Studien über organische Phosphorverbindungen“. Upsala 1930, S. 57, 136.

<sup>5)</sup> P. NYLÉN, l. c., S. 160.

<sup>6)</sup> PH. W. RICHARD, Journ. Am. chem. Soc. **25** (1903), 291.

<sup>7)</sup> A. NEUMANN, Z. physiol. Chem. **43** (1904), 32; P. IVERSEN, Biochem. Ztschr. **104** (1920), 15.



setzt.<sup>1)</sup> Für den Salz- und Säurefehler der Chinhydronelektrode wurde nach BILMANN<sup>2)</sup> korrigiert.

Wenn eine  $n$ -basische Säure  $H_nA$  in wäßriger Lösung in Wasserstoffionen und Anionen  $H_{n-1}A'$ ,  $H_{n-2}A''$  dissoziiert ist, ergibt sich für die Molzahl  $m$ , d. h. die Summe der Wasserstoffionenkonzentration und der molaren Konzentrationen der undissoziierten Säure und der Anionen

$$m = [H^+] + [H_nA] + [H_{n-1}A'] + [H_{n-2}A''] + \dots$$

$$m = [H^+] + c,$$

wo  $c$  die totale analytische Konzentration der Säure in Mol pro Liter ist. Enthält der Liter  $a$  g Säure, so ist für den Fall, daß die Säure als einfache Moleküle  $H_2PO_3$  vorliegt,

$$c = \frac{a}{81}.$$

Für die doppelte Formel  $H_4P_2O_6$  hat man

$$c = \frac{a}{162}.$$

Die Gefrierpunktserniedrigung berechnet sich aus der Gleichung

$$\Delta_{\text{ber.}} = 1,86 \cdot m \cdot g,$$

wo  $g$  den von den interionischen Effekten herrührenden osmotischen Koeffizient bedeutet. Nach der Theorie von DEBYE-HÜCKEL ist — unter der Voraussetzung, daß die Säure nur einstufig dissoziiert —  $g$  für Wasser als Lösungsmittel bei  $0^\circ$  durch den Ausdruck

$$1 - g = 0,263 \sqrt{2[H^+] - \beta 2[H^+]}$$

gegeben.  $\beta$  ist eine für die betreffende Elektrolyte individuelle Konstante, hier können wir mit einem Mittelwert für binäre Elektrolyte, und zwar  $\beta = 0,2$  rechnen. Die Resultate der Messungen und Berechnungen sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1  
Gefrierpunktsbestimmungen in wäßriger Lösung der Unterphosphorsäure

$a$	pH	$[H^+]$	$g$	$\Delta_{\text{ber.}}$		$\Delta_{\text{gef.}}$
				$H_2PO_3$	$H_4P_2O_6$	
3,6	1,52	0,0310	0,94	0,132	0,093	0,084
7,4	1,35	0,045	0,94	0,238	0,159	0,160
16,8	0,97	0,108	0,92	0,539	0,362	0,345
7,7	1,25	0,057	0,94	0,266	0,182	0,169
14,2	1,02	0,095	0,92	0,462	0,313	0,295

<sup>1)</sup> Vgl. P. NYLÉN, Studien über organische Phosphorverbindungen, S. 124.

<sup>2)</sup> E. BILMANN, Bull. Soc. chim. France [4] 41 (1927), 213.

Tabelle 2  
Gefrierpunktsbestimmungen des sauren Na-Hypophosphats

$a^1)$	$\text{NaHPO}_3$			$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$			$\Delta_{\text{gef.}}$
	$c$	$g$	$\Delta_{\text{ber.}}$	$c$	$g$	$\Delta_{\text{ber.}}$	
2,60	0,0252	0,95	0,089	0,0126	0,87	0,061	0,062
4,30	0,0417	0,94	0,145	0,0208	0,82	0,095	0,103
5,56	0,0540	0,93	0,187	0,0270	0,81	0,122	0,131
7,90	0,0767	0,93	0,265	0,0383	0,77	0,165	0,181

Die in der Tabelle 2 angeführten Gefrierpunktsbestimmungen an dem sauren Na-Salz —  $\text{NaHPO}_3$  bzw.  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$  — wurden ebenfalls nach der RICHARD'schen Methode ausgeführt. Gemäß den herrschenden Vorstellungen wird angenommen, daß alles Natrium in Ionenform abdissoziiert ist. Die sekundäre Dissoziation des Anions ist, wie  $\text{pH}$ -Messungen zeigten, so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Die Berechnung von  $\Delta_{\text{ber.}}$  erfolgte nach den Gleichungen

$$\Delta_{\text{ber.}} = 1,86 \cdot \nu \cdot c \cdot g$$

und

$$1 - g = 0,263 \cdot w \sqrt{\nu c} - \beta \cdot \nu c.$$

$c$  ist die molare Konzentration des Salzes und  $\nu$  die Anzahl der Ionen, in die das Salz zerfällt. Für die Molekülformel  $\text{NaHPO}_3$  hat man also  $\nu = 2$ , für die doppelte Formel  $\nu = 3$ .  $w$ , ein Wertigkeitsfaktor, ist im ersten Falle gleich 1 und im zweiten Falle gleich 2,83. Es wurde in beiden Fällen mit demselben Wert der individuellen Konstante,  $\beta = 0,2$ , gerechnet.

## II. Röntgenspektroskopische Untersuchungen (bearbeitet von O. STELLING)

Die verwendete Methodik war dieselbe, die früher beschrieben worden ist.<sup>2)</sup> Als reflektierender Kristall wurde somit Zucker in dritter Ordnung benutzt. Der Spektrographenradius war 121,0 mm und die Messungen sind relativ zu der Kante des Lithiumphosphates ( $\lambda = 5750,7$  X.-E.) gemacht. Um einen Überblick über die Genauigkeit zu geben, mit welcher die neuen und die alten Messungen des Verfassers miteinander verglichen werden können, sind in der Tabelle 3 einige neue und alte Messungen zusammengestellt.

<sup>1)</sup> g Salz auf 1000 g Wasser.

<sup>2)</sup> O. STELLING, Diss. Lund 1927.



Tabelle 3

Substanz	Alte Messungen (1925) in X.-E.	Neue Messungen in X.-E.
Manganhypophosphit . . . . .	5757,5	5757,7
p-Tolylphosphinsäure . . . . .	5755,1	5755,2
Methylphosphinsäurediphenylester . . . . .	5754,9	5754,9
Oxybenzylphosphinsäure . . . . .	5755,2	5755,2
Triphenylphosphin . . . . .	5767,6	5767,4

Neu untersucht sind  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_6$ .<sup>1)</sup> Die Resultate befinden sich in der Tabelle 4.

Tabelle 4

Substanz	Platte Nr.	$a^2)$	(Mittelwert) in X.-E.
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	268	1,74	5756,0
	269	1,75	
	271	1,73	
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	262	1,76	5755,8
	263	1,75	
	264	1,75	
$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_6$ . . . . .	265	1,77	5755,8
	266	1,76	
	267	1,73	

Einige Versuche sind auch gemacht, um das Absorptionsspektrum des sogenannten Vollesters der Säure (vgl. S. 170) zu bestimmen. Hier treten Schwierigkeiten auf, denn die Absorptionsschicht muß im Vakuumspektrographen eingesetzt werden, wo indessen die Flüssigkeit schnell verdampft. Durch eine besondere Methode gelang es jedoch, ziemlich gute Spektren zu bekommen. Sie zeigten indessen zwei Kanten, die etwa mit den Kanten von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_3$  übereinstimmen. Da der Ester sehr feuchtigkeitsempfindlich ist, ist wahrscheinlich eine Zersetzung eingetreten. Da wir augenblicklich für die Struktur des Esters nicht so viel Interesse haben, weil diese Verbindung in keinem genetischen Zusammenhang mit der Säure steht, haben wir diese Untersuchungen nicht weiter verfolgt.

<sup>1)</sup> Bei den neuen Messungen ist eine früher nicht beschriebene Feinstruktur einiger der Kanten gefunden, über welche in anderem Zusammenhang näher berichtet werden soll.

<sup>2)</sup> Bezeichnet den Abstand in Millimetern auf der Platte zwischen der Kante und der  $\text{PK}\beta$ -Linie.

*Upsala, Medizinisch-chemisches Institut der Universität.*

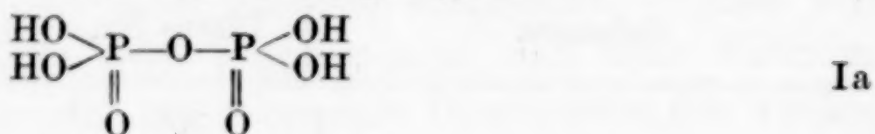
*Lund, Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1933.

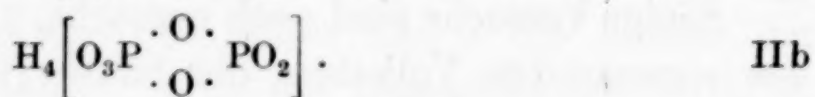
## Über die Struktur der Pyrophosphorsäure<sup>1)</sup>

VON PAUL NYLÉN

Von den Strukturformeln, die zur Erklärung der Eigenschaften der Pyrophosphorsäure aufgestellt worden sind, hat man bis jetzt in erster Linie folgende zwei in Betracht gezogen:



Diesen nach der klassischen Valenzlehre geschriebenen Formeln lassen sich folgende Koordinationsformeln im Sinne von WERNER an die Seite stellen:



Die entsprechenden Elektronenformeln sind<sup>2)</sup>



Wie ersichtlich, sind die drei Formeln I bzw. II formal einander ähnlich, indem sie in verschiedener Schreibweise dieselbe Gruppierung der Sauerstoffatome um die beiden Phosphoratome veranschaulichen. Im folgenden, wo wir vor allem die Frage erörtern, ob die beiden Phosphoratome der Pyrophosphorsäure durch eine Brücke von einem oder von zwei Sauerstoffatomen miteinander verknüpft

<sup>1)</sup> Früher in etwas veränderter Form mitgeteilt: P. NYLÉN, „Studien über organische Phosphorverbindungen“. Upsala 1930.

<sup>2)</sup> G. N. LEWIS, „Die Valenz . . .“. Die Wissenschaft 77, 1927. In diesen Formeln sind nur die für die Phosphor- und Sauerstoffatome gemeinsamen Elektronenpaare eingezeichnet.

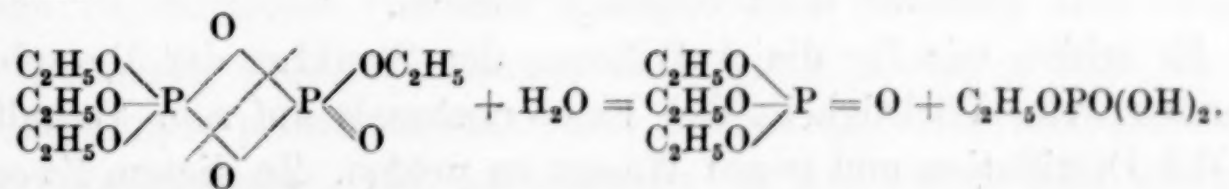


sind, wollen wir nicht zwischen den Formeln I und II entscheiden. Die Formeln I werden unten zweckmäßig als die symmetrischen, die Formeln II als die asymmetrischen bezeichnet.

Ziemlich allgemein hat die symmetrische Formel die größte Anerkennung gefunden. Die asymmetrische Formel erscheint aus komplexchemischen Gründen wenig wahrscheinlich, da nach IIb dem einen Phosphoratom die Koordinationszahl 5 zukommen würde. Formel IIc ist nicht mit der Oktett-Theorie vereinbar, indem nach dieser Formel das eine Phosphoratom von fünf Elektronenpaaren umgeben wird, eine Elektronenanordnung, die weniger stabil ist.

Bei näherer Durchsicht der bisher in der Literatur erbrachten experimentellen Beweise für die symmetrische Formel findet man jedoch, daß sie meistens aus einer älteren Zeit herrühren und daß sie, da sie oft auf verwickelten Vorgängen fußen, wenig überzeugend sind. Andererseits gewinnt man aus der Übersicht in MELLOR<sup>1)</sup> den bestimmten Eindruck, daß zurzeit die sichersten experimentellen Belege für die asymmetrische Formel erbracht worden sind.<sup>2)</sup>

Die angeblichen experimentellen Belege für die asymmetrische Formel gehen auf Arbeiten von RIEGEL<sup>3)</sup> und BALAREFF<sup>4)</sup> zurück. RIEGEL findet den Beweis für die asymmetrische Formel in dem Verhalten des Pyrophosphorsäureäthylesters gegen Wasser und bei der Destillation. RIEGEL behauptet, es entstehe beim Übergießen des Esters mit Wasser eine durch feine Öltropfen schwach getrübe Flüssigkeit. Das in Wasser suspendierte Öl wurde sofort nach dem Vermischen in Äther aufgenommen und als Triäthylphosphat,  $(C_2H_5O)_3PO$ , identifiziert. Die wäßrige Schicht enthält die Monoäthylphosphorsäure. Diese Befunde von RIEGEL sprechen offenbar sehr zugunsten der asymmetrischen Formel:



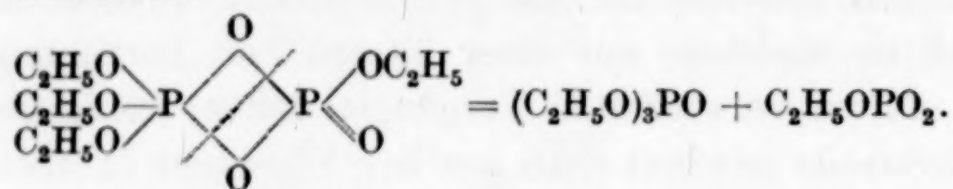
<sup>1)</sup> J. W. MELLOR, Inorg. Chemistry. Bd. VIII, London 1928, S. 926.

<sup>2)</sup> Die asymmetrische Formel findet man demgemäß in der späteren Literatur nicht ohne Anerkennung erwähnt. WEINLAND, „Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen“. Stuttgart 1919, S. 393. S. DRAGUNOW u. A. N. ROSSNOWSKAJA, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1932), 321.

<sup>3)</sup> M. RIEGEL, Diss. Rostock, 1896.

<sup>4)</sup> D. BALAREFF, Z. anorg. Chem. **88** (1914), 133; **97** (1916), 139; **99** (1917), 190; **118** (1921), 123.

ABBOT<sup>1)</sup>, RIEGEL und BALAREFF haben das Verhalten des Pyrophosphorsäureäthylesters beim Erhitzen näher studiert, und zwar ABBOT und BALAREFF unter gewöhnlichem Drucke, RIEGEL bei einem Drucke von 24 mm. Alle drei finden übereinstimmend, daß der Ester sich hierbei zersetzt, wobei als destillierbares Spaltungsprodukt Triäthylphosphat auftritt. Der Rückstand im Kolben gibt nach ABBOT und RIEGEL beim Behandeln mit Wasser Monoäthylphosphat, nach BALAREFF zersetzt sich der primär entstehende Äthylester der Metaphosphorsäure in Äthylen und Metaphosphorsäure. RIEGEL und BALAREFF erblicken in dieser Spaltung des Esters beim Erhitzen einen überzeugenden Beweis für seine asymmetrische Struktur:



Die Bildung des Triäthylphosphats beim Erhitzen kann aber kaum als Beweis für die asymmetrische Struktur herangezogen werden. Es ist nämlich schon lange bekannt [VÖGELI<sup>2)</sup>, CAVALIER<sup>3)</sup>], daß sogar die Salze der Dialkylphosphorsäuren beim Erhitzen in Trialkylphosphat und Monoalkylphosphorsäure zerfallen.

BALAREFF hat außer der Zersetzung des Pyrophosphorsäureesters eine Reihe anderer Reaktionen und Eigenschaften der Pyrophosphorsäure und ihrer Derivate herangezogen, die nach seiner Meinung für die asymmetrische Formel sprechen. Es handelt sich hauptsächlich um bei höherer Temperatur stattfindende Reaktionen, bei denen Umlagerungen und Atomverschiebungen denkbar sind. Die Formelbilder, die BALAREFF zur Deutung der Reaktion aufstellt, sind oft verwickelt; als Konstitutionsbeweis kann ihnen meines Erachtens kein größerer Wert beigelegt werden.

Es schien mir für die Aufklärung der Struktur der Pyrophosphorsäure von Wichtigkeit, den Ester nochmals auf sein Verhalten bei der Destillation und gegen Wasser zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurden zwei Synthesen des Tetraäthylpyrophosphats aus Silberpyrophosphat und Äthyljodid durchgeführt. Bei der ersten Synthese folgte ich den Angaben von ABBOT: Das bei 100° getrocknete Silber-  
salz der Pyrophosphorsäure, dargestellt durch Fällen von Natrium-

<sup>1)</sup> ABBOT, Jen. Z. f. Naturw. u. Med. 13 (1879), 33.

<sup>2)</sup> F. VÖGELI, Lieb. Ann. 69 (1849), 180.

<sup>3)</sup> J. CAVALIER, Bull. Soc. Chim. [3] 19 (1898), 887.

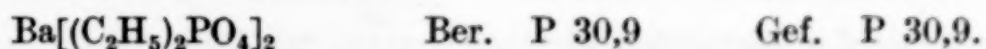


pyrophosphat mit Silbernitrat, wurde unter Kühlung mit Äthyljodid übergossen, dann allmählich auf 100° erhitzt. Bei der zweiten Synthese wurde der Ester unter sehr gelinden Bedingungen hergestellt: Vermischen der beiden Ausgangsstoffe in Ätherlösung, eintägiges Stehenlassen, dann kurzes Erwärmen auf höchstens 40°.

Die beiden Produkte verhalten sich vollkommen identisch. Die von früheren Forschern behauptete Zersetzung bei der Destillation findet zwar statt, aber nur in verhältnismäßig geringem Maße; unter 8—9 mm Druck oder im Hochvakuum konnten über 50% des Esters in reinem Zustand überdestilliert werden.

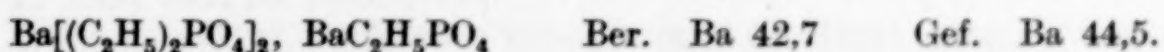
Der Ester löst sich in Wasser ohne Trübung. Wenn man nach RIEGEL die Flüssigkeit sofort nach dem Vermischen mit Äther behandelt, erhält man nur einen geringfügigen in Äther löslichen Anteil, dessen Phosphorgehalt nicht mit dem für Triäthylphosphat berechneten übereinstimmt. Die größte Menge des Esters wird in Diäthylphosphat übergeführt.

Ein meiner Ansicht nach schwerwiegender Beweis für die symmetrische Formel ist folgender Versuch: Der Ester der zweiten Synthese wurde in die zwanzigfache Menge Wasser gegossen und die Flüssigkeit etwa einen Tag mit  $\text{BaCO}_3$  geschüttelt. Das Filtrat wurde dann rasch unter Vermeidung höherer Temperatur eingedampft. Die erhaltene Kristallmasse wurde bei 150° getrocknet und auf Barium analysiert:



Wie ersichtlich, erhielt ich genau den für Barium-Diäthylphosphat berechneten Bariumgehalt. Wenn dem Ester die asymmetrische Struktur zukommen würde, müßte man bei der Hydrolyse ein Mol Diäthylphosphat und ein Mol Monoäthylphosphat erhalten, was einem Bariumgehalt von 42,7% entsprechen würde.

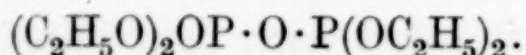
Die wenig wahrscheinliche Annahme, daß in diesem Falle die bei der Hydrolyse primär entstandenen Produkte, Triäthylphosphat und Monoäthylphosphat, sich miteinander in der einen oder anderen Weise zum Diäthylphosphat umsetzen, wird durch folgenden Versuch widerlegt: Äquimolekulare Mengen von Triäthylphosphat und Monoäthylphosphat werden gemischt und die Mischung wird mit der zwanzigfachen Menge Wasser versetzt. Genau wie im obigen Versuch wird die Flüssigkeit mit  $\text{BaCO}_3$  geschüttelt, das Filtrat schnell eingeeengt und dann auf Ba analysiert:



Weitere Beweise für die symmetrische Struktur sind folgende:

Wie in der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> erörtert worden ist, entsteht der Pyrophosphorsäureäthylester in verhältnismäßig größerer oder kleinerer Menge:

1. Bei der Umsetzung von Na-Diäthylphosphit mit Jod bzw. Brom;
2. bei der Umsetzung von Na-Diäthylphosphit mit Diäthylphosphorsäurechlorid und
3. bei der Luftoxydation von Tetraäthylhypophosphat bzw. von seinem Isomer



In allen diesen Fällen enthalten die phosphorhaltigen Ausgangsverbindungen zwei Äthoxylgruppen auf jedes Phosphoratom. Da eine Wanderung einer Äthylgruppe unter den hier obwaltenden Verhältnissen unwahrscheinlich ist, schließen wir, daß auch in dem Reaktionsprodukt, dem Pyrophosphorsäureester, zwei Äthoxylgruppen auf jedes Phosphoratom kommen, was gerade in der symmetrischen Struktur I der Fall ist.

<sup>1)</sup> P. NYLÉN u. O. STELLING, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 169.

**Upsala**, Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1933.



## Studien zur Chemie des Rheniums

### I. Mitteilung

## Kalium-Rhenium(IV)-Chlorid und organische Derivate des 4-wertigen Rheniums

Von HANS SCHMID

Mit einer Figur im Text

Einige in neuester Zeit in dieser Zeitschrift und in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft erschienene Abhandlungen veranlassen mich, meine Untersuchungen über Halogenverbindungen des 4-wertigen Rheniums mitzuteilen.

### I. Kalium-Rhenium(IV)-Chlorid

Die von E. ENK<sup>1)</sup> erstmals angegebene Methode zur Darstellung eines wohldefinierten 4-wertigen Halogenderivates des Rheniums kann, wenn man nach der von ENK angegebenen Vorschrift arbeitet, nicht ganz eindeutig verlaufen.

Man erhält bei der Reduktion von Kaliumperrhenat mit Jodkali und Salzsäure, wie der eine von uns bereits in einer Mitteilung von W. MANCHOT, H. SCHMID und J. DÜSING<sup>2)</sup> berichtet hat, drei verschiedene Produkte, ein gelbgrünes, ein gelbes und ein rotbraunes.

Die Gründe für dieses Verhalten sind in der leichten Hydrolisierbarkeit des  $K_2ReCl_6$  und in unvollständiger Austreibung des bei der Reduktion frei werdenden Jodes, welches vom Bodenkörper hartnäckig festgehalten wird, zu suchen.

In nahezu quantitativer Ausbeute erhält man die Verbindung, wenn man folgende Arbeitsweise wählt:

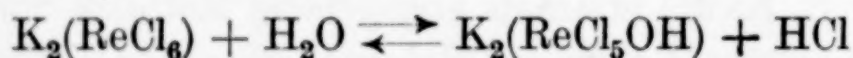
2 g feinstgepulvertes  $KReO_4$  werden mit 4 g KJ innig vermengt und mit 20 cm<sup>3</sup> konz. HCl auf dem Sandbade so lange zum Sieden erhitzt, bis sich nahezu alles ausgeschiedene Jod mit den Säuredämpfen verflüchtigt hat und die über dem hellgelben Reaktions-

<sup>1)</sup> E. ENK, Ber. 64 (1931), 791.

<sup>2)</sup> W. MANCHOT, H. SCHMID, J. DÜSING, Ber. 64 (1931), 2905.

produkt stehende konz. Salzsäure hell gelbgrün gefärbt erscheint. Hierzu ist öfteres Nachgeben von konz. Salzsäure erforderlich. Das gelbe Rohprodukt wird nach dem Absaugen mit 4 n-Salzsäure und Alkohol gewaschen, um von evtl. eingeschlossenem Alkalichlorid zu befreien und aus soviel konz. Chlorwasserstoffsäure umkristallisiert, als zur vollkommenen Lösung nötig ist. Die zuerst gelbe Flüssigkeit geht durch den vermehrten HCl-Zusatz hierbei in eine gelbgrüne und bald in eine rein grüne Lösung über, die bis zur beginnenden Kristallabscheidung eingengt wird. Beim langsamen Erkalten erhält man wohl ausgebildete Oktaeder von grüner Farbe, bei raschem Abkühlen mikroskopische gelbgrüne reguläre Kristalle. Beide Formen sind für das Kalium-Rhenium(IV)-Chlorid charakteristisch.

KRAUSS und DÄHLMANN<sup>1)</sup> komplizieren den Mechanismus der Reaktion noch weiter, insofern sie annehmen, daß das grüne oder gelbgrüne Produkt ein „Hydroxosalz“ von der Zusammensetzung  $K_2(ReCl_5OH)$  sei, während dem „Chlorosalz“ gelbe Farbe zukommen soll. Zwischen beiden besteht, wie beim Kaliumplatinchlorid, ein Gleichgewicht folgender Art:



Die genannten Autoren geben weiter an, daß die Farbe des entstehenden Präparates abhängig von der Konzentration der Salzsäure ist, und zwar in der Richtung, daß konz. Salzsäure mehr ins Gelbe gehende verdünnte Chlorwasserstoffsäure mehr grüne Farbtöne hervorruft.

Meine Versuche haben dagegen ergeben, daß man durch genügend lange Behandlung des gelben Rohproduktes mit konz. Salzsäure stets ein grünes Salz erhält, dessen Lösung gelbgrün gefärbt ist. Selbst durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die konzentriert salzsaure Lösung wird der Farbton nicht verändert. Man muß also hiernach im Sinne obiger Gleichung annehmen, daß die grüne oder gelbgrüne Verbindung das von ENK erhaltene Kaliumhexachlorrhenat  $K_2ReCl_6$  ist, welches auf diese Weise vollkommen rein erhalten wird.

Diese Tatsache wird weiter durch die Analyse erhärtet, die folgende Werte lieferte:

$K_2ReCl_6$	Ber.: Re 39,04%	Cl 44,57%
	Gef.: „ 39,03%	„ 44,67%, 44,55%

<sup>1)</sup> KRAUSS u. DÄHLMANN, Ber. 65 (1932), 877.



Eine Verbindung  $K_2(ReCl_5OH)$  würde 42,17% Re und 40,12% Cl erfordern.

Die leichte Veränderlichkeit der wäßrigen und schwachsalzsauren Lösungen des Kalium-Rhenium(IV)-Chlorids infolge auftretender Hydrolyse tritt besonders deutlich bei der spektrophotometrischen Untersuchung in Erscheinung. Während in rein wäßrigem

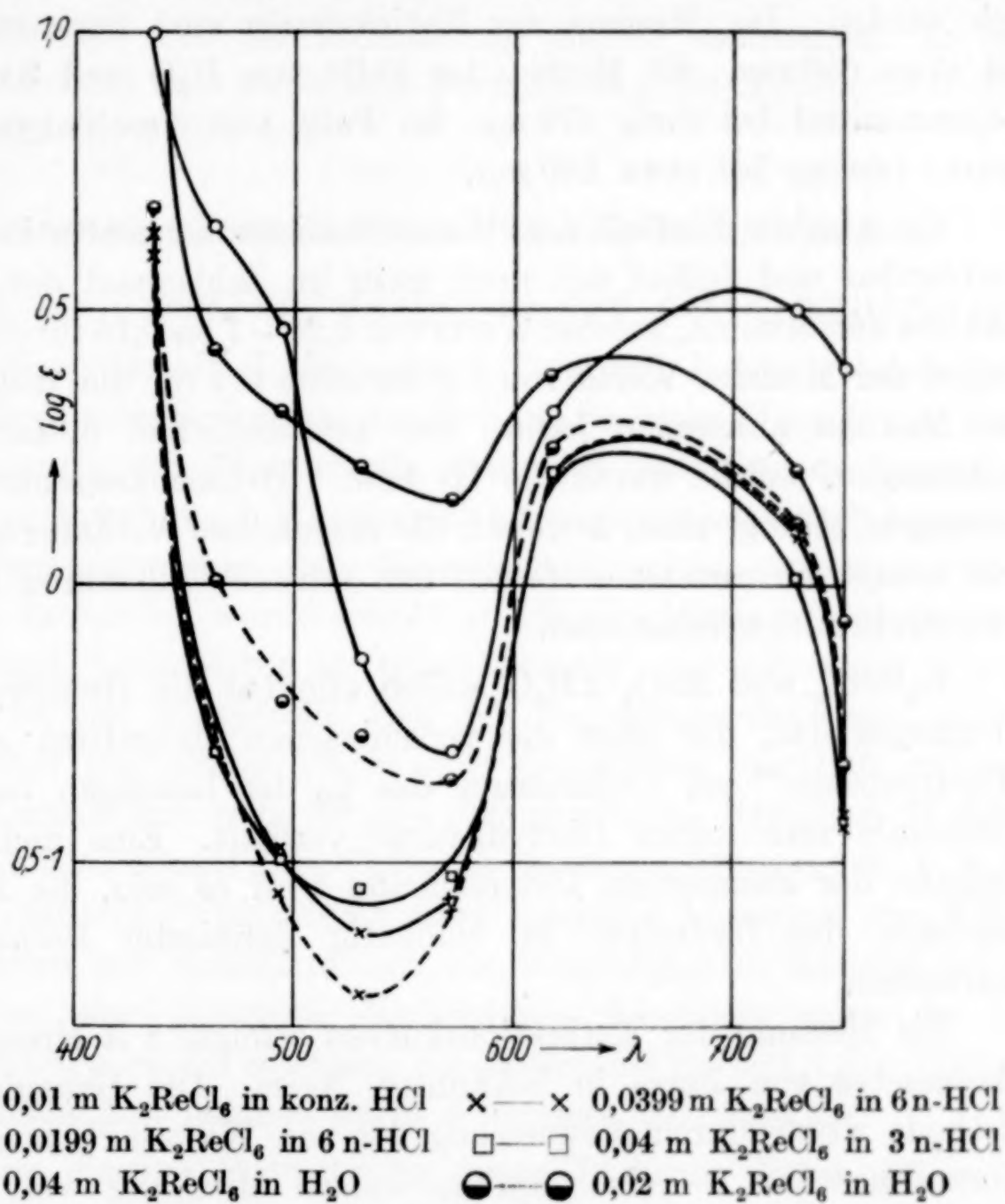


Fig. 1

Medium nach längerer Zeit schon bei Zimmertemperatur, beim Erwärmen fast augenblicklich vollständige Hydrolyse zu dem Dioxyhydrat  $ReO_2 \cdot 2H_2O$  eintritt, wird dieselbe in salzsaurer Lösung, je nach der Wasserstoffionenkonzentration mehr oder weniger zurückgedrängt. Schon ENK hat beobachtet, daß die hellgrüne Farbe der Lösung von  $K_2ReCl_6$  in 10%iger Salzsäure beim Erwärmen auf 80° in Olivgrün übergeht und daraus auf eine hydrolytische Zersetzung der Lösung geschlossen.

Eine Sonderstellung nimmt die Extinktionskurve des Kalium-Rhenium(IV)-Chlorids in konz. Salzsäure ein. Sie zeigt ein scharfes Minimum bei  $570\text{ m}\mu$  und ein ausgeprägtes Maximum bei  $700\text{ m}\mu$ .

Schon in 6 n-Salzsäure als Lösungsmittel treten Abweichungen vom LAMBERT-BEER'schen Gesetz auf, die beim Übergang zu 3 n-Lösungen fast verschwinden, in Wasser jedoch wieder sehr beträchtlich werden. Die Maxima der Extinktionen sind flach und liegen bei etwa  $650\text{ m}\mu$ , die Minima im Falle von  $\text{H}_2\text{O}$  und 3 n-HCl als Lösungsmittel bei etwa  $570\text{ m}\mu$ , im Falle von 6 n-chlorwasserstoffsaurer Lösung bei etwa  $540\text{ m}\mu$ .

Ein starker Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration ist unverkennbar und äußert sich noch mehr im Zahlenwert des  $\log \epsilon$  der Maxima und Minima, welcher Werte von  $0,26 - 1$  bis  $0,16$  für die Wellenlängen der Minima, Werte von  $0,2$  bis etwa  $0,4$  für die Wellenlängen der Maxima annehmen kann. Die beträchtlichen optischen Veränderungen, welche durch die H- bzw. OH-Ionenkonzentration der Lösungen bedingt sind, beweisen die chemischen Veränderungen, die rein analytisch nur bei wäßrigen und schwach salzsauren Lösungen deutlich nachweisbar sind.

$\text{K}_2\text{ReCl}_6$  und  $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  stellen offenbar die Grenzwerte eines Vorganges dar, der über die verschiedenen theoretisch möglichen „Hydroxosalze“ bei Veränderung des  $\text{p}_\text{H}$  der Lösungen von reinem Chlorosalz zum reinen Dioxydhydrat verläuft. Eine nicht leichte Aufgabe der chemischen Untersuchung wird es sein, die Zwischenprodukte der Hydrolyse in eindeutig definierter Form herauszuarbeiten.

Die Messung der Extinktionskurven erfolgte mit einem Stufenphotometer von ZEISS in bekannter Weise. Die Genauigkeit der Methode wurde durch Ausmessung der von WEIGERT<sup>1)</sup> angegebenen Normalsubstanz — eine äquimolekulare Mischung von Kaliumchromat, Kupfersulfat in 2 n-Ammoniak — geprüft. Hierbei wurde völlige Übereinstimmung verschiedener Messungen mit der WEIGERT'schen Extinktionskurve und untereinander erzielt.

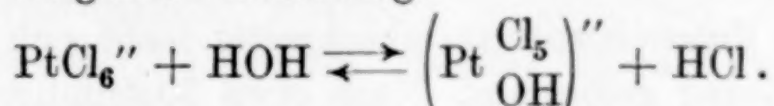
Die beobachteten Abweichungen vom LAMBERT-BEER'schen Gesetz liegen also weit außerhalb des Fehlerbereichs der angewandten Methode.

Dieses Verhalten von  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  findet sein Analogon in den schon bekannten Erscheinungen beim Kaliumplatinchlorid  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .

<sup>1)</sup> WEIGERT, Ber. 49 (1916), 1496.



HANTZSCH<sup>1)</sup> hat nämlich in seinen „optischen Untersuchungen über die Chromophore farbiger Salze und Säuren“ festgestellt, daß Chlorplatinsäure sich in wäßriger Lösung beim Erhitzen etwas zersetzt, und zwar im Sinne folgender Gleichung:



Auch hier läßt sich die Veränderung optisch nachweisen. In salzsaurem Medium tritt dabei eine Verschiebung der Extinktionskurven nach längeren Wellen auf.

## II. Studien zur elektrochemischen Reduktion von Rheniumsalzen

### Rheniumchlorwasserstoffsäure und deren Kaliumsalz

W. MANCHOT, H. SCHMID und J. DÜSING<sup>2)</sup> haben erstmals durch elektrochemische Reduktion des Kalium-Rhenium-Chlorids mit hoher Überspannung des Wasserstoffs eine stark reduzierende Lösung erhalten, die sowohl nach Wasserstoffverbrauch als auch nach der Anzahl Oxydationsäquivalente dem 3-wertigen Rhenium zuzuschreiben ist.

Die Reduktion wurde sowohl an glattem Platin wie platinisiertem Platin und Quecksilber in schwefelsaurer und salzsaurer Lösung untersucht und festgestellt, daß der Reduktionseffekt von glattem Platin über platinisiertes Platin zum Quecksilber merklich zunimmt, jedoch niemals eine etwa 20%ige Stromausbeute übersteigt. H. HÖLEMANN<sup>3)</sup> hat neuestens diese Tatsache bestätigen können. W. F. JAKÓL und B. JEZOWSKA<sup>4)</sup> reduzieren stark salzsaure Lösungen von  $\text{KReO}_4$  und erzielen mit Palladiumblech als bestgeeignetem Material bei der Reduktion eine gelbgrüne Verbindung, besonders wenn sie dem Elektrolyten noch KJ zusetzen. Sie halten eine Formel  $\text{K}_2[\text{Re}(\text{OH})_2\text{Cl}_5]$  für erwiesen und nehmen darin 5-wertiges Rhenium an.

Meine eigenen Versuche in dieser Richtung haben schon vor längerer Zeit begonnen und führten bisher zu folgendem Ergebnis:

Bei der Reduktion stark salzsaurer Lösungen von Kaliumperrhenat entstehen mit Palladium als Kathode gelbgrüne Lösungen, aus denen sich  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  neben  $\text{KReO}_4$  isolieren läßt; mit Quecksilber als Kathode verläuft die Reduktion bis zur 3-wertigen Stufe des Rheniums.

<sup>1)</sup> HANTZSCH, Z. phys. Chem. **72** (1910), 362.

<sup>2)</sup> W. MANCHOT, H. SCHMID und J. DÜSING, l. c.

<sup>3)</sup> H. HÖLEMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 199.

<sup>4)</sup> W. F. JAKÓL u. B. JEZOWSKA, Ber. **66** (1933), 461 (vorl. Mitt.).

Es wurden stets 0,01 molare Lösungen von  $\text{KReO}_4$  in 6 n-HCl elektrolytisch mit Diaphragma reduziert und der Potentialverlauf der Reaktion verfolgt.

Mit Palladium als Kathode erhält man nach 10 bis 15 Minuten einen kräftigen Potentialsprung; gleichzeitig färbt sich die ursprünglich farblose Lösung gelbbraun. Nach etwa 30stündiger Elektrolyse, wobei sich das Potential nicht mehr ändert, erscheint die Lösung gelbgrün und hinterläßt beim Eindunsten neben Perrhenat schön kristallisiertes gelbgrünes Kalium-Rhenium-Chlorid,  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ .

Verwendet man Quecksilber als Kathode, so resultiert nach etwa 20 Minuten ein erster Potentialsprung unter gleichzeitiger Gelbgrünfärbung der Lösung und Bildung von  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ , welches beim Eindunsten einer Probe als solches identifiziert werden konnte. Das Potential bleibt nun lange Zeit konstant. Nach etwa 15 Stunden erhält man einen zweiten Potentialsprung, wobei sich die Lösung olivgrün färbt und stark reduzierende Eigenschaften besitzt. Die elektrochemische Reduktion an Quecksilber verläuft somit über die 4-wertige zur 3-wertigen Stufe des Rheniums.

### III. Organische Derivate der 4-wertigen Stufe des Rheniums

Kalium-Rhenium(IV)-Chlorid bildet mit organischen Basen schön kristallisierte Verbindungen.

Meine zunächst qualitativen Untersuchungen betrafen die Derivate der Chlorhydrate von Methylamin, Trimethylamin, Anilin, p-Toluidin, Chinolin, 8-Oxychinolin, Pyridin, Collidin, Cinchonin u. a. mit  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ . Dabei zeigte sich, daß die Löslichkeit der Salze in Säuren, vornehmlich Chlorwasserstoffsäure (aber auch Schwefelsäure und Essigsäure), vom Molekulargewicht der angewandten Basen abhängig ist. Und zwar fällt die Löslichkeit von Basen mit niedrigem Molekulargewicht, wie Methylamin bis zu solchen mit mittlerem Molekulargewicht (Chinolin, Oxychinolin) und nimmt wieder zu, wenn noch höhere molekulare Basen Cinchonin verwendet werden. Es können, wie sich aus weiteren Versuchen in quantitativer Richtung ergeben hat, die Salze von Kalium-Rhenium(IV)-Chlorid mit Toluidin-Chinolin und -Pyridin-Chlorhydrat infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Chlorwasserstoffsäuren entsprechender Konzentrationen in nahezu quantitativer Ausbeute dargestellt werden.

Die Herstellung dieser Verbindungen geschieht, wie sich aus Vorstehendem leicht ergibt, aus  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  und dem entsprechenden Chlorhydrat der organischen Base in salzsaurem Medium. Die Kon-



zentration der verwandten Säure soll, um Hydrolysenerscheinungen zu unterbinden, nicht unter 2 n sinken. Bei der Reaktion, die bei Siedehitze ausgeführt wird, tritt Abspaltung von Kaliumchlorid ein, indem der ursprüngliche Komplex aufgesprengt wird. Das entstehende Rhenium(IV)-Chlorid reagiert hierauf mit dem Chlorhydrat der organischen Base unter Bildung eines neuen Komplexes nach folgendem Reaktionsbild:



Bei weiterer Verallgemeinerung des Schemas ergibt sich, daß die Salze dem Typus  $\text{ReA}_2\text{X}_4 \cdot 2\text{HX}$  angehören, wobei unter A eine organische Base, unter X ein Säureanion zu verstehen ist.

In diesem Verhalten des Rheniums tritt erneut seine schon von I. und W. NODDACK<sup>1)</sup> vorausgesehene große Verwandtschaft mit den Elementen der Platingruppe augenfällig in Erscheinung. Weiter ergibt sich, daß in Analogie zum Platin auch optisch aktive Komplexe zu erwarten sind.

Zur analytischen Festlegung der neuen Verbindungen wurde ihr Gehalt an Rhenium, Chlor und Stickstoff ermittelt.

1. Zur Ermittlung des Rheniums stehen mehrere in der Literatur angegebene Methoden zur Verfügung, die sich jedoch nicht alle gleichgut eignen. Die Bestimmung als  $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nach A. BRISCOE, ROBINSON und STODDART<sup>2)</sup> liefert hier durchweg zu niedere Rheniumwerte.

Gute Resultate erhält man, wenn man nach einer der folgenden Methoden, die von GEILMANN<sup>3)</sup> ausgebaut wurden, verfährt:

Eine abgewogene Menge Substanz wird in kalter 2 n-Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak und Ammoniumsulfid das Rheniumsulfid ausgefällt, mit 2 n-Schwefelsäure angesäuert, erwärmt und nach längerem Stehen das quantitativ abgeschiedene  $\text{ReS}_2$  abfiltriert. Nach gründlichem Auswaschen wird mit 5%iger Natronlauge und 30%igem Wasserstoffsuperoxyd zu Perrhenat oxydiert und dieses als Nitronperrhenat gewogen.

Die leichte Hydrolysierbarkeit der organischen Derivate durch Wasser erlaubt, wenn man auf eine gleichzeitige Chlorbestimmung aus einer Einwaage verzichtet, eine Abkürzung des Verfahrens, indem man mit 5%iger Natronlauge zunächst  $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  abscheidet, die

<sup>1)</sup> I. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 35.

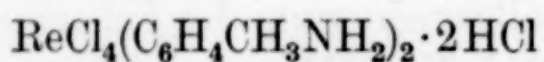
<sup>2)</sup> H. V. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. E. M. STODDART, Journ. chem. Soc. 1931, 666.

<sup>3)</sup> W. GEILMANN u. F. WEIBKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 195 (1931), 289.

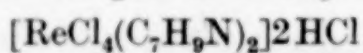
in Freiheit gesetzte organische Base abdestilliert und dann wie oben angegeben zu Perrhenat oxydiert. Im Leerversuche wurde ermittelt, daß bei diesen Operationen keine mit Nitron nachweisbare Menge von Salpetersäure entsteht.

2. Im Filtrat von der Rheniumfällung wurde das Chlor als Silberchlorid bestimmt und gewogen.

3. Der Gehalt an Stickstoff wurde durch Verbrennung in der üblichen Weise unter Vorlage von viel blankem Kupfer vorgenommen.

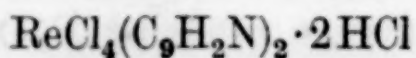


0,001 Mol  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ , gelöst in 10 cm<sup>3</sup> 4 n-HCl, werden mit 0,004 Mol p-Toluidin, welches in wenig 4 n-HCl gelöst wird, in der Wärme versetzt. Es fällt sofort das in gelbgrünen, glänzenden Schuppen kristallisierende komplexe Salz des Tetrachlorids aus. Nach dem Auswaschen mit wenig 4 n-HCl und Alkohol ist das Salz nahezu analysenrein. Durch Umkristallisieren aus 4 n-HCl läßt es sich in ganz reinem Zustand erhalten. Ausbeute 64% der Theorie. Die über Phosphor-pentoxyd oder bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung liefert folgende analytische Daten:



Ber.:	Re 30,28%	Cl 34,58%	N 4,55%
Gef.:	„ 30,17, 30,32%	„ 34,6, 34,52%	„ 4,78, 4,58%

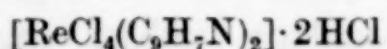
Rheniumtetrachlorid-di-Toluidinhydrochlorid ist in Alkohol, kalter 4 n-Salzsäure und Schwefelsäure bereits etwas löslich, schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und anderen organischen Lösungsmitteln. Eisessig löst nicht, auch nicht beim Erwärmen. Mit Wasser tritt leichte Lösung ein unter teilweiser Hydrolyse, erkennbar an leichter Gelbbraunfärbung. In der Hitze wird diese vollständig und führt zur Abscheidung eines schwarzen Niederschlages, der wahrscheinlich  $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  darstellt. Beim trockenen Erhitzen zersetzt sich das Salz ohne vorher zu schmelzen unter Bildung eines charakteristischen kastanienbraunen Beschlags, der nach dem offenen Ende des Rohres zu über hell rotbraun und violett in einen weißen Beschlag übergeht. Als Rückstand bleibt ein grauschwarzes Pulver.



Die Darstellung dieses Salzes erfolgt in ähnlicher Weise wie schon beim Toluidinderivat des Rheniumtetrachlorids angegeben, durch Vermischen berechneter Mengen  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  mit überschüssigem

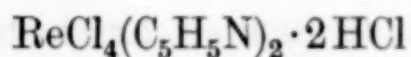


Chinolinchlorhydrat in chlorwasserstoffsauem Medium bei Siedetemperatur. Man erhält eine in blaßgrünen, wohlausgebildeten Nadeln bzw. Nadelbüscheln ausfallende Verbindung, die sich beim Erkalten nahezu quantitativ abscheidet (98% der Theorie). Durch Umkristallisieren aus 2 n-HCl wird das Produkt analysenrein dargestellt.

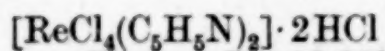


Ber.:	Re 28,26%	Cl 32,27%	N 4,25%
Gef.:	„ 28,35, 28,42, 28,04%	„ 32,28, 32,41, 32,19%	„ 4,36, 4,27%

Das Rheniumtetrachlorid-di-Chinolinhydrochlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich schon in 2 n-Salzsäure (höher konzentrierte Säuren begünstigen die Abscheidung), verdünnter Schwefelsäure und Essigsäure; bei höherer Temperatur tritt Lösung ein. Organische Lösungsmittel sind ohne Einwirkung. Wasser von Siedetemperatur führt nach kurzer Zeit ebenso wie Laugen zu vollständiger Hydrolyse. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht unter Entbindung von Chlorwasserstoffgas und Zerstörung des Komplexes zunächst eine braune Lösung, welche über violette und blaue Stufen rasch in farbloses Perrhenat übergeht. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz bei 264°, dann tritt Verpuffung ein unter völliger Zersetzung und Hinterlassung eines grauen, glänzenden Pulvers.



Läßt man  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  in 6 n-salzsaurer Lösung mit der doppelten berechneten Menge Pyridinhydrochlorid als für die Reaktion erforderlich ist, in der Wärme reagieren, so scheidet sich beim Erkalten ein hellgrünes, in sechseitigen Täfelchen kristallisierendes Pyridinsalz des Rhenium(IV)-Chlorides ab. Es ist bedeutend leichter löslich in Säuren, namentlich solchen, deren Normalität unter 4 n liegt. Zum Auswaschen verwendet man absoluten Äther. Umkristallisation kann aus 4 n-HCl erfolgen. Das zur Gewichtskonstanz getrocknete Salz besitzt die Zusammensetzung:



Ber.:	Re 33,32%	Cl 38,05%	N 5,01%
Gef.:	„ 33,25%	„ 38,09, 37,90, 37,88%	„ 5,03%

Das Rhenium(IV)-Chlorid-di-Pyridinhydrochlorid ist bei Zimmertemperatur in 4 n-HCl schwer löslich, leicht löst es sich jedoch beim Erhitzen mit hellgrüner Farbe. Verdünnte Schwefelsäure und Essigsäure verhalten sich ähnlich. Beim Zusammenbringen des Salzes mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich zunächst gelb, bei gelindem Erwärmen tritt Gasentwicklung ein unter leichter Braun-

färbung, die sich bei noch höherer Temperatur verstärkt. Gleichzeitig bildet sich am Rand der Flüssigkeit eine violette Zone, welche bei weiterem Erhitzen wieder verschwindet, indem als Endstufe farbloses Perrhenat gebildet wird. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz bei  $285^{\circ}$  zu einer braunen Flüssigkeit, die sich bei Steigerung der Temperatur stürmisch zersetzt unter Bildung eines braunen, am oberen Rand violetten Beschlags neben grauem Rückstand.

Führt man die Darstellung der Pyridinverbindung statt in Chlorion enthaltender Lösung in  $\text{SO}_4$ -Ion enthaltendem Medium aus, so färbt sich die zunächst entstehende Lösung ziegelrot. Beim Erkalten scheidet sich ein in rotbraunen Nadelbüscheln kristallisierendes Pyridinsalz aus, das aus Pyridin umkristallisiert ein unter dem Mikroskop einheitlich erscheinendes orangerotes Produkt liefert.

Die oben beschriebenen komplexen Verbindungen des 4-wertigen Rheniums entstehen sinngemäß auch aus dem von H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON, E. M. STODDART<sup>1)</sup> dargestellten Rhenium(IV)-Chlorid, wenn dasselbe in Salzsäure gelöst mit den Chlorhydraten der organischen Basen zur Reaktion gebracht wird.

Zur thermischen Synthese des  $\text{ReCl}_4$  aus Re-Metall und Chlor ist zu bemerken, daß nach meinen Erfahrungen das Optimum der Ausbeute bei etwa  $500^{\circ}$  liegt. Die englischen Autoren arbeiten bei  $250^{\circ}$ .

Beim Lösen des Tetrachlorids in 6 n-HCl erhält man vorübergehend eine rotbraune Lösung, welche sich rasch intensiv grün färbt und bei vorsichtigem Eindunsten auf dem Wasserbad ein blaugrünes Kristallinat liefert.

Eine in dunkelblaugrünen Nadeln kristallisierende Cinchoninverbindung läßt sich aus  $\text{ReCl}_4$  und Cinchonin in methylalkoholischer Salzsäure synthetisieren. Sie ist in 2 n-Salzsäure leicht mit dunkelblaugrüner, leuchtender Farbe löslich.

Die Aufklärung der zuletzt genannten Erscheinungen wird fortgeführt.

#### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die in der Literatur auftretenden Widersprüche über das Kalium-Rhenium(IV)-Chlorid geklärt.

<sup>1)</sup> H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. E. M. STODDART, Journ. chem. Soc. 1931, 2263.



Im Anschluß daran werden die Erscheinungen bei der Reduktion von Kaliumperrhenat in Chlorion enthaltender Lösung beschrieben, eine elektrochemische Bildungsweise für  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  ermittelt und einige komplexe Verbindungen des 4-wertigen Rheniums mit Pyridin, Toluidin und Chinolin vom Typus  $\text{ReA}_2\text{X}_4 \cdot 2\text{HX}$  mitgeteilt. Die Analogie zu den entsprechenden Platinverbindungen wird erörtert.

Zum Schluß möchte ich Herrn Geheimrat Professor Dr. W. MANCHOT auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte rege Interesse und die Bereitstellung der nötigen Mittel zum Ausdruck bringen.

**München,** *Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule, den 24. März 1933.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1933.

## Revision des Atomgewichtes des Selens Synthese des Silberselenids

Von O. HÖNIGSCHMID und W. KAPFENBERGER

Im Vorjahr hat F. W. ASTON<sup>1)</sup> durch mikrophotometrische Auswertung der von ihm neu aufgenommenen Massenspektren von Selen und Tellur die Mengenverhältnisse der Isotopen beider Elemente festgestellt und unter Berücksichtigung des Packungsanteils die mittleren Massenatomgewichte bezogen auf die Basis  $O_{16} = 16$  zu  $Se = 79,023$  und  $Te = 128,11$  berechnet. Bei der Umrechnung auf die chemische Basis  $O = 16,0000$  findet er die chemischen Atomgewichte  $Se = 78,96 \pm 0,04$  und  $Te = 128,03 \pm 0,1$ . Beide Werte weichen von den derzeit international gültigen Atomgewichten  $Se = 79,2$  und  $Te = 127,5$  ganz erheblich ab.

Diese Diskrepanz veranlaßte den einen von uns im Münchner Atomgewichtslaboratorium eine Revision dieser beiden Atomgewichte auf chemischem Wege in Angriff zu nehmen. In nachstehendem berichten wir über die von uns ausgeführte Neubestimmung des Atomgewichtes des Selens, deren Ergebnis ASTON's neuen Wert bestätigt.

Das Atomgewicht des Selens bildete bisher den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, doch keine derselben kann für sich in Anspruch nehmen, das Problem in restlos befriedigender Weise gelöst zu haben. Alle Forscher, die sich mit der Bearbeitung dieser Frage beschäftigten, stimmen darin überein, daß nur sehr wenige Selenverbindungen zu einer Atomgewichtsbestimmung geeignet sind. Betrachtet man kritisch die bisherigen Bestimmungen dieses Atomgewichtes in bezug auf die Wahl des zu ermittelnden Verhältnisses und die Einzelheiten der Durchführung der Messung selbst, so kommt man zu dem Schlusse, daß in keiner dieser Untersuchungen der gewünschte Grad von Genauigkeit und Zuverlässigkeit erreicht werden konnte, sei es, daß die zur Messung gewählte Verbindung zu einer genauen Wägung überhaupt nicht geeignet ist, sei es, daß die ge-

<sup>1)</sup> F. W. ASTON, Proc. Roy. Soc. A. 132 (1931), 487.



wählten Versuchsbedingungen die Erreichung der angestrebten Genauigkeit unmöglich machten.

Als einfachste und sicherste Bestimmungsmethode würde die Messung des Verhältnisses  $\text{Se} : \text{SeO}_2$  erscheinen, die entweder durch Oxydation einer gewogenen Menge Selen oder durch Reduktion von Selendioxyd erreicht werden könnte. Beide Komponenten, nämlich elementares Selen und Selendioxyd können gewogen werden. Ersteres jedoch nur nach vorherigem Schmelzen, da pulveriges, auf nassem Wege durch Reduktion erhaltenes Selen nur durch Schmelzen, nicht aber durch bloßes Trocknen unterhalb der Temperatur, bei der die Verdampfung beginnt, d. h. unter  $200^\circ$ , sicher von den letzten anhaftenden Wasserspuren befreit werden kann. Selendioxyd hingegen, das man wegen seiner leichten Sublimierbarkeit leider nicht bei normalem Druck zum Schmelzen bringen kann, könnte, wenn es unter Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit dargestellt worden ist, nur im Vakuum zur sicheren Wägung gebracht werden. Bei der Wägung in Luft muß sein Gewicht infolge der feinpulverigen Beschaffenheit des Sublimats durch Luftabsorption gefälscht werden. Enthält nun das gewogene pulverige Selen aber noch Spuren von Feuchtigkeit, so wird ein zu hohes Atomgewicht gefunden, ist hingegen das Gewicht des Selendioxyds infolge Luftabsorption zu hoch, so wird das Atomgewicht zu niedrig. Nur durch zufällige Kompensation beider Fehler könnte das richtige Atomgewicht resultieren.

Der derzeitige internationale Wert  $\text{Se} = 79,2$  basiert vornehmlich auf den Untersuchungen von KUZMA und KREHLIK<sup>1)</sup> sowie von J. MEYER und JANNEK.<sup>2)</sup> In beiden Fällen wurde das Verhältnis von Selen zu Sauerstoff bestimmt. KUZMA und KREHLIK gehen von sublimiertem Selendioxyd aus, das im Einschlußrohr mit  $\text{SO}_2$  reduziert wird. Das ausgeschiedene pulverige Selen sammeln sie im Platinfiltiertiegel und wägen es nach dem Trocknen bei  $135^\circ$ . MEYER und JANNEK hingegen führen zur Bestimmung des gewünschten Verhältnisses die Synthese des  $\text{SeO}_2$  aus, wobei sie reines durch Reduktion auf nassem Wege erhaltenes pulveriges Selen, das vor der Wägung bei  $175^\circ$  zur Gewichtskonstanz gebracht wurde, mit  $\text{NO}_2$  unter Ausschluß von Feuchtigkeit zu  $\text{SeO}_2$  oxydieren, um dann dieses zu wägen.

In beiden Untersuchungen wurde also auf nassem Wege durch Reduktion dargestelltes pulveriges Selen in Luft gewogen, nachdem

<sup>1)</sup> B. KUZMA u. FR. KREHLIK, Rospravy ceske Akad. Kl. II, 1910, Nr. 13.

<sup>2)</sup> JUL. MEYER u. JOS. JANNEK, Z. anorg. Chem. 83 (1913), 51.

es bei relativ niedrigen Temperaturen, d. h. bei 135 bzw. 175° zur Gewichtskonstanz gebracht worden war. Auch das voluminöse, fein verteilte, sublimierte Dioxyd kam in Luft zur Wägung.

Wenn man also auch gerne anerkennt, daß die beiden Untersuchungen mit der nötigen Sorgfalt und Geschick durchgeführt worden sind, um eine quantitative Umsetzung bei der Analyse bzw. der Synthese des Selendioxyds zu erzielen, so bleiben doch die oben besprochenen Bedenken gegen die Wägung von pulverigen Selen und Selendioxyd bestehen. Damit ergeben sich auch Zweifel an der Zuverlässigkeit der aus den beiden Untersuchungen resultierenden Atomgewichtswerte  $\text{Se} = 79,26$  (KUZMA und KREHLIK) und 79,14 (MEYER und JANNEK). Beide Zahlen dürften wegen des vermuteten Feuchtigkeitsgehaltes des gewogenen Selens zu hoch sein, wobei aber der Wert von MEYER und JANNEK wegen der höheren Trocknungstemperatur der Wahrheit näher kommen dürfte.

Umschau haltend nach der geeigneten Methode zur Bestimmung des Se-Atomgewichtes kamen wir zu dem Schluß, daß keines der bisher angewandten Verfahren voll befriedigen könne und die Lösung des Problems auf einem neuen Wege gesucht werden müsse.

Nachdem es dem einen von uns vor kurzem gelungen war, in Gemeinschaft mit R. SACHTLEBEN<sup>1)</sup> das Verhältnis von Silber zu Schwefel durch eine quantitative Synthese des kristallisierten Schwefelsilbers anscheinend sehr zuverlässig zu fassen und damit eine sehr genaue Atomgewichtsbestimmung des Schwefels bezogen auf die Silberbasis durchzuführen, lag es nahe, in analoger Weise durch eine Synthese des Selensilbers die Ermittlung des Selenatomgewichtes zu versuchen. Die Synthese gelang auch tatsächlich durch Erhitzen einer gewogenen Menge reinsten Atomgewichtsilbers im Selendampf, und ihr Ergebnis führte zu einem nach unserer Meinung sehr genauen und zuverlässigen Atomgewichtswert,  $\text{Se} = 78,962$ , der vollkommen mit dem von ASTON berechneten übereinstimmt. Bei der Durchführung der Untersuchung kamen uns natürlich die Erfahrungen zugute, die wir bei der analogen Schwefelsilbersynthese gesammelt hatten, so daß wir rasch zu guten Resultaten gelangten.

#### Darstellung der reinen Materialien

**Silber.** Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Atomgewichtssilbers diente das chemisch reine Feinsilber der Gold- und

<sup>1)</sup> O. HÖNIGSCHMID u. R. SACHTLEBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 195 (1931), 207.



Silber-Scheideanstalt in Frankfurt, das nach den in unserem Laboratorium üblichen und öfter beschriebenen Standardmethoden gereinigt wurde. Im wesentlichen bestand der Reinigungsvorgang in mehrfacher Kristallisation des Nitrats durch Fällung mit destillierter konzentrierter Salpetersäure aus heißgesättigter wäßriger Lösung, Reduktion des reinen Nitrats mit Ammoniumformiat, Schmelzen des erhaltenen Metallpulvers vor dem Gebläse auf reinem Marmorkalk zu großen Reguli, die schließlich einer elektrolytischen Umfällung unterworfen wurden. Die aus saurer Nitratlösung mit einer Spannung von 1,34 Volt abgeschiedenen Silberkristalle wurden in Schiffchen aus reinstem Kalk im Wasserstoffstrom zu Reguli von je 1 g geschmolzen, mit Salpetersäure geätzt, gewaschen und bei 300° getrocknet. Aufbewahrt wurden die Silberreguli in geschlossenen Petrischalen im Exsikkator über geschmolzenem Ätzkali.

Selen. Eine größere Menge „Reinselen“ wurde uns in entgegenkommender Weise von dem Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Die Reinigung erfolgte durch Oxydation mit Salpetersäure zu seleniger Säure, Entwässerung derselben, Sublimation des erhaltenen Selendioxyds im Sauerstoffstrom und Reduktion dessen wäßriger Lösung mit Hydrazin zu elementarem Selen. Diese Oxydation und Reduktion wurde in gleicher Weise zweimal durchgeführt.

Je 100 g des Reinselens wurden in reinster, mittels Quarkühlers destillierter Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Sandbade zur Trockne gebracht, der Rückstand wieder mit Salpetersäure aufgenommen und nochmals abgedampft. Dieser Trockenrückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und wiederum durch Abdampfen zur Trockne gebracht. Das so erhaltene bereits rein weiße Selendioxyd wurde nun aus großen Quarschiffchen in einem durchsichtigen Quarzrohr im Sauerstoffstrom sublimiert. Das weiße Sublimat wurde in Wasser gelöst und die selenige Säure mit einer 10%igen Lösung von Hydrazinhydrat, das vorher durch Destillation mittels eines Platinkühlers gereinigt worden war, reduziert. Nach nochmaliger Wiederholung der eben geschilderten Operationen wurde das durch die zweite Reduktion erhaltene Selen, das als feinkristallines Pulver sich abschied, durch Dekantation mit Wasser erschöpfend gewaschen, auf einer Glasfrittennutsche abgesaugt und bei 120° getrocknet. Um es von den letzten Feuchtigkeitsspuren zu befreien, wurde es im Quarzapparat im Stick-

stoffstrom destilliert. Das so gereinigte Selen diente als Ausgangsmaterial für die Durchführung der Synthese.

Stickstoff. Es stand uns besonders reiner komprimierter Stickstoff in Stahlflaschen zur Verfügung, den wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen des Herrn Dr. POLLITZER von der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G. verdankten. Dieser Stickstoff enthielt nach den Laboratoriumsanalysen des genannten Werkes weniger als 0,01% Sauerstoff. Zwecks Trocknung und weiterer Reinigung passierte das dem Zylinder entnommene Gas ein elektrisch auf 400° geheiztes Hartglasrohr mit Kupfernetzspiralen, die nach mehrtägigem Gebrauch nur geringfügige Oxydation zeigten. An den Kupferofen schloß sich die ausgedehnte Trocknungsapparatur, bestehend aus Glastürmen, die mit massiven Glaskugeln und konzentrierter Schwefelsäure beschickt waren, sowie einem Rohr mit im Sauerstoff resublimiertem Phosphorpentoxyd. Alle Teile der Trockenapparatur waren aneinander geschmolzen oder mit langen Normalschliffen verbunden.

#### Waage und Gewichte

Wir benutzten eine analytische Waage von KAISER und SIEVERS in Hamburg mit Mikroskopablesung, welche die Hundertmilligramme in ganzen Graden der schwingenden Skala anzeigt. Alle Wägungen waren innerhalb eines Hundertmilligramms sicher reproduzierbar, wobei natürlich die Temperatur des Wägeraumes konstant bleiben mußte. Der Präzisionsgewichtssatz von A. RUEPRECHT in Wien, gefertigt aus gezogenem, vergoldetem Messing, Bruchgramme in Platin, war nach T. W. RICHARDS geeicht. Alle Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und auf das Vakuum reduziert.

Das spezifische Gewicht des dargestellten Silberselenids wurde im Pyknometer von GAY-LUSSAC unter Wasser bei 25° bestimmt, wobei folgende Werte erhalten wurden.

Gewicht		Dichte	
des $\text{Ag}_2\text{Se}$	des verdrängten $\text{H}_2\text{O}$	des Wassers	des $\text{Ag}_2\text{Se}$
5,7964	0,7086	0,99707	8,204
2,6074	0,3191	0,99707	8,197

Folgende spezifischen Gewichte wurden der Berechnung der Vakuumkorrektur zugrunde gelegt:

Messing	8,4
Silber	10,49
Silberselenid	8,2



### Vorversuche zur Darstellung des Selen silbers

Metallisches Silber zeigt beim Erhitzen im Selendampf ein ganz ähnliches Verhalten wie bei der analogen Behandlung im Schwefeldampf.<sup>1)</sup> Bei 300—350° färbt es sich rasch dunkelgrau, bekommt zunächst ein sammetartiges Aussehen, und bald wachsen aus dem Metallregulus mehr oder minder derbe Selenidkristalle heraus, bis schließlich die Umwandlung quantitativ vollendet ist, worauf sich das überschüssige Selen hinter dem Reaktionsraum kondensiert.

Wenn man bei einer Reaktionstemperatur von 400° Selendampf im Stickstoffstrom über das Silber leitet, so entstehen gut ausgebildete Selenidkristalle, und die Umwandlung von 5 g Silber ist dann in etwa 6—8 Stunden vollendet. Das Ende der Reaktion ist an dem Verschwinden der letzten Silbermengen, die an der Auflagefläche bis zum Schluß deutlich sichtbar sind, zu erkennen.

Wenn auch die Darstellung des Silberselenids unschwer gelang, so bedurfte es gleichwie im Falle des Silbersulfids einer Reihe von Vorversuchen zur Auffindung jener Versuchsbedingungen, unter welchen das Selenid in streng stöchiometrischer Zusammensetzung erhalten werden kann.

Bei der Darstellung des Selenids durch Erhitzen des Silbers im Selendampf muß die Reaktion länger fortgesetzt werden als vielleicht unbedingt notwendig wäre und die Folge ist, daß ein kleiner Überschuß von Selen an dem Reaktionsprodukt kondensiert wird, der durch Erhitzen in reinem Stickstoff verdampft werden muß. Da auf Grund der beim Silbersulfid gemachten Erfahrungen zu erwarten war, daß auch das Selenid schon weit unterhalb seines Schmelzpunktes eine partielle Dissoziation erleidet, mußte zunächst die Temperatur ermittelt werden, bei welcher das Selenid in definierter Form zur sicheren Gewichtskonstanz gebracht werden kann.

Wie zunächst festgestellt wurde, beginnt eine stufenweise Dissoziation des Silberselenids wenig oberhalb 400°, so daß die Schlußbehandlung des Selenids, welche die Verdampfung des überschüssigen Selens zum Zwecke hatte, unterhalb dieser Temperatur vorgenommen werden mußte. Es gelang das überschüssige, am Selenid kondensierte Selen schon knapp oberhalb seines Schmelzpunktes, d. h. bei etwa 250° zu vertreiben, doch ist dazu eine verhältnismäßig sehr lange Erhitzungsdauer erforderlich. Etwas rascher gelangt man bei 300° zum Ziel, und auch diese Temperatur scheint noch ganz unschädlich zu sein, wie die folgenden Zahlen zeigen:

<sup>1)</sup> O. HÖNIGSCHMID u. R. SACHTLEBEN, l. c.

Erhitzungsdauer	Gas	Temperatur in ° C	Gewicht des Ag <sub>2</sub> Se
14 Stunden	N <sub>2</sub>	300	5,50537
weitere 19 „	N <sub>2</sub>	300	5,50534

Man kann also die Schlußbehandlung auch bei 300° vornehmen, doch erfordert sie auch da noch eine 30—40stündige Erhitzungsdauer. Um diese abzukürzen versuchten wir die Verdampfung des überschüssigen Selen dadurch zu beschleunigen, daß wir die Erhitzung statt im Stickstoff im Hochvakuum vornahmen. Hier hatten wir auch vollen Erfolg, denn es genügte schon eine etwa 15stündige Erhitzung auf nur 190° um den gewollten Zweck restlos zu erreichen.

Um zu beweisen, daß auch tatsächlich diese niedrige Temperatur im Hochvakuum zur vollständigen Verdampfung des überschüssigen Selen ausreicht, wurden Selenidproben, die bei 300° im Stickstoffstrom zur Gewichtskonstanz gebracht waren, neuerdings im Seldampf erhitzt und so mit überschüssigem Selen beladen. Nach 12stündiger Erhitzung im Hochvakuum auf 190° war das ursprüngliche Gewicht des Selenids wieder erreicht.

Erhitzungsdauer	Gas	Temperatur in ° C	Gewicht des Ag <sub>2</sub> Se
39 Stunden	N <sub>2</sub>	300	6,59912
neuerdings seleniert:			
12 Stunden	Hochvakuum	190	6,59912

Dabei wurden im Hochvakuum deutlich sichtbare Mengen Selen abgegeben, das sich als roter und metallisch grauer Belag zu beiden Seiten des Röhrenofens kondensierte.

#### Quantitative Synthese des Silberselenids

Zur Ausführung der Synthese diente die gleiche Apparatur, die von uns bei der Schwefelsilbersynthese benutzt und dort ausführlich beschrieben worden war. Die Operation wurde in dem aus durchsichtigen Quarzglas gefertigten Einfüllapparat von T. W. RICHARDS vorgenommen, der an das Trockensystem für Stickstoff und Luft angeschlossen war. Zur Aufnahme des Silbers diente ein Quarzröhrchen von 8 cm Länge und 16 mm lichter Weite, das an beiden Enden mit kurzen engen Ansatzröhrchen versehen war, mit deren Hilfe es auf ein zweites Quarzrohr aufgesetzt werden konnte, in dem sich das reine destillierte Selen befand.



Die Silberreguli, etwa 4—5 Stück, wurden in das leer gewogene Quarzröhrchen eingefüllt, in trockenem Elektrolytwasserstoff auf lebhaftes Rotglut erhitzt, und nach dem Erkalten im Wasserstoff und Einführung im trockenen Luftstrom in das Wägegglas, gewogen. Nunmehr wurden die beiden mit Silber und Selen beschickten Quarzröhrchen in das weite Quarzrohr des Einfüllapparates geschoben und dieser mit Stickstoff gefüllt. Zur Einleitung der Reaktion wurde zunächst das Silber mit Hilfe eines elektrischen Röhrenofens auf 400° gebracht und dann erst auch das Selen in gleicher Weise auf etwa 300° angeheizt. Durch entsprechende Verschiebung der geeichten Öfen, deren Temperatur zwischendurch mittels des Thermoelementes kontrolliert wurde, ließ sich die Konzentration des Selendampfes beliebig variieren. In spätestens 8 Stunden war die Umwandlung des Silbers in das Selenid quantitativ vollendet. Nach dem Verschwinden der letzten Spuren metallischen Silbers wurde die Selenierung noch eine Stunde fortgesetzt, wobei sich in dem abnehmbaren Vorstoß des Einfüllapparates beträchtliche Mengen überschüssigen Selens kondensierten. So lange noch metallisches Silber vorhanden war, zeigte sich im kalten Teil des Reaktionsrohres hinter dem Ofen nur ein ganz schwacher Beschlag von Selen, da dieses begierig von dem erhitzten Silber gebunden wird.

Die Entfernung des überschüssigen Selens, das sich erst nach Vollendung der Umwandlung offenbar in der Oberflächenschicht des Selenids löst, gelang am einfachsten und raschesten in der Weise, daß die Hauptmenge desselben im Stickstoffstrom bei 300° und der verbleibende geringe Rest im Hochvakuum bei 190° verflüchtigt wurde.

Zur Durchführung dieser Schlußbehandlung wurde nach Beendigung der Synthese das Quarzröhrchen, in welchem sich der Selenvorrat befand, aus dem Reaktionsrohr entfernt bzw. in dessen sackartige Ausbauchung geschoben und das Selenid im Stickstoffstrom eine Stunde lang genau auf 300° erhitzt. Sehr rasch sammelte sich hinter dem Ofen die Hauptmenge des überschüssigen Selens, denn nur die Entfernung der letzten Spuren desselben nimmt abnorm viel Zeit in Anspruch. Nach dem Erkalten wurde das Quarzröhrchen mit dem Selenid in die Hochvakuumapparatur übertragen. Diese bestand aus einem entsprechend dimensionierten, etwa 80 cm langen einseitig geschlossenen Hartglasrohr, auf dessen offenes Ende eine Glaskappe präzise aufgeschliffen war. Diese war mit einem Hochvakuumhahn und Normalschliff versehen, mit dessen Hilfe die Ver-

bindung mit der Hochvakuumpumpe hergestellt werden konnte. Die Schliffe und Hähne waren mit dem in unserem Laboratorium hergestellten, nicht flüchtigen Vakuumfett geschmiert.<sup>1)</sup> Zur Zurückhaltung des Quecksilberdampfes diente eine mit der flüssigen Kalium-Natriumlegierung<sup>2)</sup> beschickte Falle. Der vorher vollkommen getrocknete Apparat wurde bis auf 0,001 mm ausgepumpt, über die Stelle, an der sich Quarzröhrchen mit dem Selenid befand, der geeichte elektrische Röhrenofen geschoben und die Temperatur mit Hilfe des Thermoelements, dessen Lötstelle genau über der Mitte des Präparates zwischen Glasrohr und Ofenwand eingeklemmt war, auf 190° einreguliert. Nach einiger Zeit wurde der Vakuumhahn zwischen Apparat und Pumpe geschlossen und letztere abgestellt. Der Apparat blieb dann etwa 15 Stunden lang sich selbst überlassen, wobei nur die Temperturkonstanz von Zeit zur Zeit geprüft wurde. Erfahrungsgemäß war nach dieser Erhitzungsdauer sichere Gewichtskonstanz erreicht. Nach dem Abkühlen wurde der Apparat mit trockner Luft gefüllt und das Präparat wieder in den Einfüllapparat übertragen und dort im trockenen Luftstrom in sein Wägegglas eingeschlossen. Nach der ersten Wägung wurde das Selenid zur Sicherstellung vollständiger Selenierung nochmals eine Stunde lang im Selendampf erhitzt und der gleichen Schlußbehandlung, wie eben beschrieben, unterworfen. Stellte sich dabei heraus, daß bei der zweiten Selenierung eine bleibende Gewichtszunahme erfolgte, ein Beweis, daß die Synthese beim ersten Versuch nicht ganz quantitativ verlaufen war, so wurde noch eine dritte Selenierung ausgeführt. Es wurde somit bei jedem einzelnen Versuch festgestellt, daß durch weiteres Erhitzen im Selendampf und nachträgliche Schlußbehandlung im Vakuum keine Gewichtszunahme mehr erfolgte.

Als Beispiel seien die Wägungen des Selenids der Synthese Nr. 11 angeführt:

Erhitzungsdauer		Temperatur in ° C	Gewicht des Ag <sub>2</sub> Se
6 Stunden	N <sub>2</sub>	300	} 8,26925
15 „	Vakuum	190	
nach der 2. Selenierung:			
1 Stunde	N <sub>2</sub>	300	} 8,26925
17 Stunden	Vakuum	190	
weitere 16 „	„	190	8,26926

<sup>1)</sup> E. ZINTL u. J. GOUBEAU, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 113.

<sup>2)</sup> FINCH, Nature **119** (1927), 858.



Ergebnisse der ausgeführten Synthesen

In die folgende Tabelle wurden die Messungsergebnisse sämtlicher Versuche der Endserie aufgenommen.

Verhältnis 2Ag : Ag<sub>2</sub>Se

Nr.	Ag im Vakuum	Ag <sub>2</sub> Se im Vakuum	2Ag : Ag <sub>2</sub> Se	Atomgewicht des Se
1	4,70165	6,42241	0,732069	78,966
2	4,88889	6,67806	0,732082	78,961
3	4,04605	5,52675	0,732085	78,960
4	3,57459	4,88282	0,732075	78,964
5	4,28539	5,85373	0,732079	78,962
6	4,79795	6,55384	0,732082	78,961
7	4,44063	6,06573	0,732085	78,960
8	4,42179	6,04004	0,732080	78,962
9	7,15979	9,78012	0,732076	78,964
10	6,09006	8,31864	0,732098	78,955
11	6,05372	8,26925	0,732076	78,963
	54,46051	74,39139	0,732081	78,962

Diese elf Synthesen des Silberselenids ergeben als Mittel für das Atomgewicht des Selens den Wert  $\text{Se} = 78,962$  mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von  $\pm 0,002$ . Insgesamt gaben 54,46051 g Silber bei 11 Synthesen 74,39139 g Silberselenid, woraus sich das Verhältnis  $2\text{Ag} : \text{Ag}_2\text{Se} = 0,732081$  und das Atomgewicht  $\text{Se} = 78,962$  berechnet.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen . . .	1 : 2
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen . . . . .	$\pm 0,003$
Mittlerer Fehler des Mittelwertes . . . . .	$\pm 0,0009$

Diskussion der Resultate

Die Zuverlässigkeit des gefundenen Atomgewichtswertes gründet sich auf die Annahme, daß das zur Wägung gebrachte Silberselenid streng stöchiometrische Zusammensetzung besaß. Der Beweis für diese Annahme ist nur auf indirektem Wege zu erbringen.

Zwei mögliche Fehlerquellen sind zu berücksichtigen. Es könnten Spuren von Silber der Selenierung entgehen, indem sie von dem gebildeten Selenid eingeschlossen werden oder überschüssiges Selen wird in Form von relativ beständigen Polyseleniden gebunden.

Der Stichhaltigkeit des ersten Einwandes widerspricht die große Neigung des Silbers, sich mit dem Selen chemisch zu verbinden. Während der Synthese wandern die Silberatome ganz offensichtlich längs der sich bildenden Selenidkristalle dem Selendampf entgegen, so daß die ursprünglich massive Silberkugel nach der Umwandlung in das Selenid als eine auf der Aufliegeseite hohle Kristalldruse von

igelartigem Aussehen erscheint. Wird das durch die Schlußbehandlung — vielstündiges Erhitzen im Stickstoffstrom auf 300° oder im Hochvakuum auf 190° — zur Gewichtskonstanz gebrachte Selenid neuerdings mindestens eine Stunde lang in konzentriertem Selen-  
dampf auf 400° erhitzt, so ändert sich seine Zusammensetzung nicht im geringsten. Überdies gelangten wir unter verschiedenen Versuchsbedingungen, beim Arbeiten in konzentriertem oder verdünntem Selen-  
dampf und damit bei rascher oder langsamer Selenierung, stets zu dem gleichen Endprodukt. Wir glauben also, daß bei keiner unserer Synthesen die Selenierung unvollständig verlaufen sei.

Eine oberflächliche Bildung eines Polyselenids, die erst einsetzen würde, wenn die letzte Spur des elementaren Silbers verbraucht ist, wäre möglich. Da wir jedoch wieder unter verschiedenen Versuchsbedingungen, bei verschiedener Reaktionsdauer und bei wiederholter Selenierung immer zu dem gleichen Endprodukt gelangen, ist wohl die Sicherheit gegeben, daß etwa gebildete Polyselenide, die das Atomgewicht erhöhen würden, bei der während der Endbehandlung angewandten Temperatur zersetzt werden.

Die Möglichkeit einer teilweisen Zersetzung des Selenids während der Schlußbehandlung haben wir schon oben diskutiert und sind überzeugt, auch diese sicher ausgeschlossen zu haben.

Wir glauben deshalb, daß der von uns durch die quantitative Synthese des Selensilbers gefundene Wert

$$\text{Se} = 78,962$$

das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Selens bezogen auf  $\text{Ag} = 107,880$  darstellt.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie der Münchner Universitätsgesellschaft, welche uns durch ihre finanzielle Unterstützung die Ausführung dieser Untersuchung ermöglicht haben.

**München**, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1933.



### Aktive Oxyde. LXIV.<sup>1)</sup>

## Die Veränderungen der magnetischen und röntgenspektroskopischen Eigenschaften während des Überganges eines Gemisches von Magnesiumoxyd und Eisenoxyd in den Spinell

VON HERBERT KITTEL und GUSTAV F. HÜTTIG

Mit röntgenspektroskopischen Untersuchungen  
VON ZDENKO HERRMANN

Mit einer Figur im Text

### 1. Die Problemstellung

und die Versuchsanordnungen sind hier die gleichen wie bei unseren bereits veröffentlichten<sup>2)</sup> Untersuchungen über die Vorstufen bei der Bildung des Spinells aus Zinkoxyd und Eisenoxyd.

### 2. Die untersuchten Präparate

Das zur Herstellung der Präparate verwendete Eisenoxyd ist das gleiche Präparat, wie es bei den Untersuchungen des Systems  $\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3$ <sup>2)</sup> verwendet wurde. Das zur Herstellung der Präparate verwendete Magnesiumoxyd wurde erhalten, indem das „chemisch reine“ Magnesiumcarbonat von E. DE HAEN 2 Stunden lang im elektrischen Ofen auf  $540^\circ$  erhitzt und dann zerrieben wurde. Das auf die Weise erhaltene  $\text{MgO}$  hatte einen Glühverlust von  $1,77\%$ . Diese beiden Oxyde wurden im Verhältnis  $1 \text{ MgO} : 1 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  vermischt, in einer Achatreibschale verrieben und durch ein Drahtnetz mit  $10000 \text{ Maschen/cm}^2$  hindurchgedrückt. Das so erhaltene Präparat wurde der Reihe nach auf  $300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950$  und  $1000^\circ$  erhitzt. Bei jeder dieser Temperaturen

<sup>1)</sup> LXIII.: G. F. HÜTTIG u. H. MÖLDNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 211 (1933), 368. LVIII.: G. F. HÜTTIG u. J. BRÜLL, Ber. 65 (1932), 1795.

<sup>2)</sup> LIX.: H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 210 (1933), 26. In ähnlicher Weise haben wir auch das System  $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$  untersucht: L.: G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. 38 (1932), 442; vgl. a.: G. F. HÜTTIG, H. KITTEL u. H. RADLER, Naturwiss. 20 (1932), 639.

wurde das Präparat 6 Stunden lang gehalten, nach dem Abkühlen sofort untersucht und hierauf wieder 6 Stunden lang auf die nächst höhere Temperatur gebracht. Die aufeinanderfolgenden Beobachtungen beziehen sich demnach auf Zustände, die das Präparat bei dem Übergang von dem bloßen Gemisch zu dem fertigen Spinell der Reihe nach durchläuft. Und um diese Beobachtungen ist es uns hier in erster Reihe zu tun.

Zwecks Untersuchung der Endzustände, denen das System zustrebt (Spinell) wurde die eben gekennzeichnete Mischung in einem Falle während 36 Stunden auf  $1000^{\circ}$ , in einem anderen Fall während 72 Stunden auf  $1000^{\circ}$  gehalten. Schließlich wurde nach der Arbeitsvorschrift von K. A. HOFMANN und K. HÖSCHELE<sup>1)</sup> zur Darstellung der Verbindung  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  ein Präparat hergestellt; aus der ursprünglich aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgCl}_2$  bestehenden Schmelze schied sich an der Oberfläche eine dünne schwarze Kruste ab, welche von der Unterlage abgenommen, nach Möglichkeit von dem anhaftenden  $\text{MgO}$  befreit und untersucht wurde; unter dem Mikroskop zeigt sie schön ausgebildete Oktaeder, die chemische Analyse ergab die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,22 \text{MgO}$ .

### 3. Die Ergebnisse der Beobachtungen der magnetischen Massensuseptibilitäten ( $=\chi$ ), der Schüttgewichte ( $=\varrho$ ) und der Farbänderungen

Das Eisenoxyd, welches wir als Ausgangspräparat verwendet haben, hatte die Farbe 7 pl, das Schüttgewicht  $=\varrho = 2,0487$  und die magnetische Massensuseptibilität  $\cdot 10^6 = \chi \cdot 10^6$  bei  $0,5 \text{ A} = 28,87$ , bei  $1 \text{ A} = 28,94$ , bei  $1,5 \text{ A} = 28,87$ , also im Mittel  $\chi \cdot 10^6 = 28,90$ .<sup>2)</sup>

Die Ergebnisse, welche wir an dem von uns als Ausgangspräparat verwendeten Magnesiumoxyd erhalten haben, sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgenommen.

Tabelle 1

Präparat	$\varrho$	$\chi \cdot 10^6$		Mittelwert
		bei 4 A	bei 5 A	
Lose eingeklopft . . . .	0,1663	— 2,20	— 2,20	— 2,20
Leicht eingestampft . . .	0,4643	— 1,03	— 1,02	— 1,02
Stärker eingestampft . .	0,6612	— 0,83	— 0,83	— 0,83
Stark eingestampft . . .	0,9021	— 0,52	— 0,51	— 0,51

<sup>1)</sup> K. A. HOFMANN u. K. HÖSCHELE, Ber. 47 (1914), 238.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu die magnetischen Untersuchungen des Eisenoxys durch W. H. ALBRECHT u. E. WEDEKIND, Z. anorg. u. allg. Chem. 202 (1931), 209 (und die dort zitierten früheren Arbeiten) und XLIII.: G. F. HÜTTIG u. H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 199 (1931), 129.



Bei den von uns bisher untersuchten (vor allem paramagnetischen Stoffen) war der aus den Beobachtungsdaten berechnete  $\chi$ -Wert eine von der Packungsdichte des Materials praktisch unabhängige Konstante.

Der Tabelle 1 entnimmt man, daß dies für das diamagnetische Magnesiumoxyd nicht zutrifft. Der Absolutwert von  $\chi$  ist um so kleiner, je dichter die Packung ist. Da es wohl in einem solchen Fall erwünscht ist, den  $\chi$ -Wert auf einen vollständigen, mit Magnesiumoxyd erfüllten Raum zu beziehen, so wird unser bei der dichtesten Packung mit  $\chi = -0,51 \cdot 10^{-6}$  gemessene Wert dieser Forderung am nächsten kommen.

Die Ergebnisse, welche wir an den aus Magnesiumoxyd und Eisenoxyd gemischten Präparaten erhalten haben (vgl. Abschnitt 2), sind in der folgenden Tabelle 2 aufgenommen.

Tabelle 2

Temperatur der Vor- behandlung (vgl. Ab- schnitt 2)	Farbe	$\varrho$	$\chi \cdot 10^6$			Mittel- wert	
			bei 0,5 A	bei 1,0 A	bei 1,5 A		
Zimmertemp.	braun	8 li	1,6187	25,72	25,63	25,67	25,67
300°		9 li	1,6823	25,46	25,55	25,50	25,50
350°		8 nl	1,6877	25,91	25,76	25,76	25,81
400°		8 pl	1,6853	25,72	25,55	25,63	25,63
450°		8 ni	1,6348	25,71	25,80	25,75	25,75
500°		9 nl	1,5460	27,46	27,13	27,40	27,73
550°		9 nl	1,6955	31,79	31,79	31,79	31,79
600°		8 pl	1,6619	189,76	151,80	126,45	inkonst.
650°	sepia	7 nl	1,6167	stark ferromagnetisch nicht möglich bei unseren Feldstärken zu messen			
700°		6 ni	1,6259				
750°		5 lg	1,6042				
800°	5 lg	1,5574					
850°	5 lg	1,5159					
900°	gelb- braun	4 ng	1,5297				
950°		4 le	1,5339				
1000°		5 ng	1,6306				

Die höher erhitzten Präparate (etwa ab 650°) werden von einem Magnet in ähnlicher Weise angezogen wie Eisenfeilicht. — Einen ungewöhnlich starken Ferromagnetismus zeigt das nach K. A. HOFMANN und K. HÖSCHELE (vgl. Abschnitt 2) dargestellte Präparat<sup>1)</sup>; hier ist die Farbe 8 pn und das Schüttgewicht =  $\rho = 2,0256$ .

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu: W. BILTZ, A. LEMKE u. K. MEISEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 186 (1930), 385; H. v. WARTENBERG u. H. J. REUSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 207 (1932), 2.

## 4. Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen

Die Debyeogramme sind unter den gleichen Umständen wie bei HÜTTIG, RADLER und KITTEL (l. c., S. 444) aufgenommen und in der Fig. 1 in der gleichen Weise wiedergegeben.

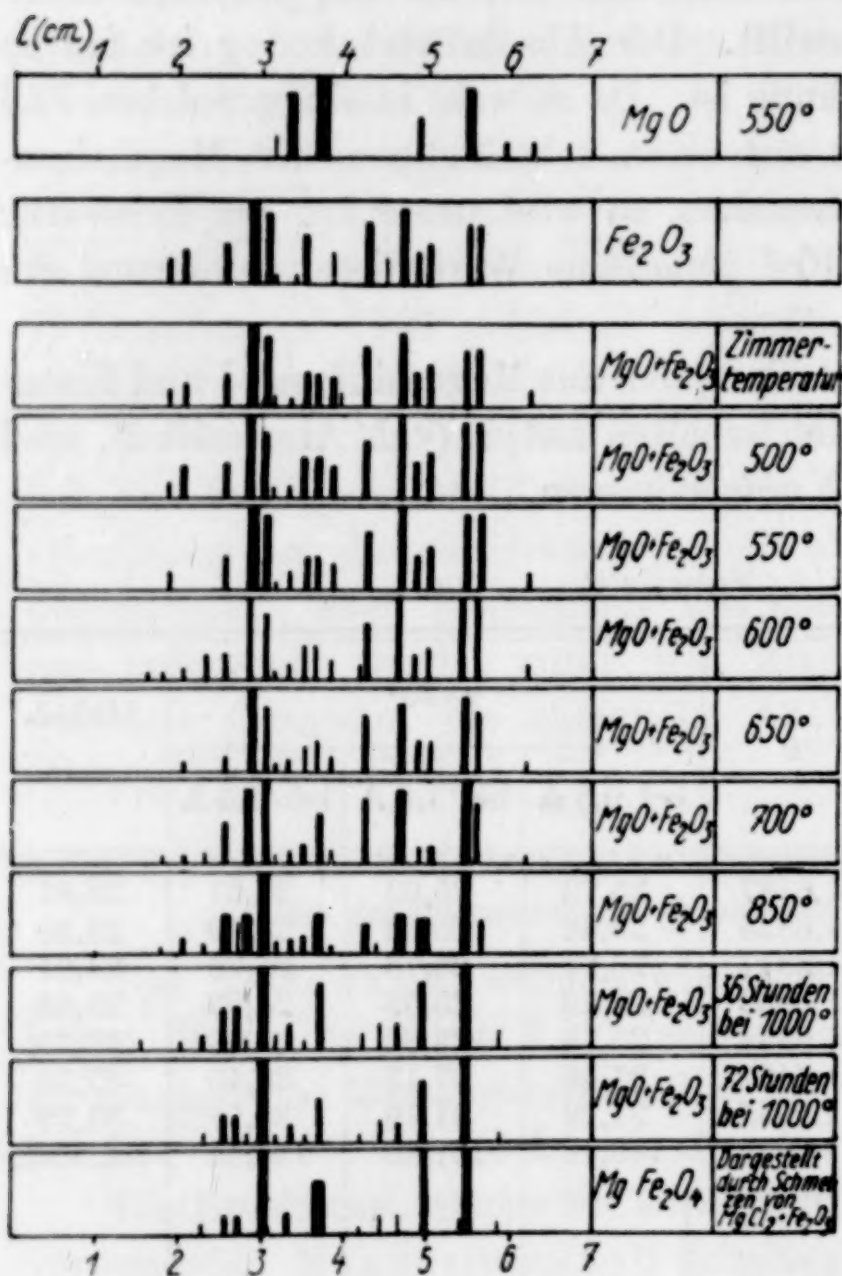


Fig. 1

gramme und die magnetischen Eigenschaften. — Dies sind auch die Merkmale, welche unsere auf 350°, 400° und 450° vorerhitzten Präparate zeigen; das letztere Präparat zeigt den Beginn eines Aufblähens an. — Die bei 500° und 550° vorerhitzten Präparate stellen eine neue Stufe in der Wechselwirkung dar: Die magnetische Suszeptibilität, die sich bis dahin auf dem konstanten Wert von etwa 25,6 hielt, fängt an anzusteigen; sie erreicht bei dem auf 500° vorerhitzten Präparat den Wert 27,7 und bei dem auf 550° vorerhitzten Präparat den Wert 31,8. Wichtig ist hierbei der Umstand, daß diese Werte völlig unabhängig von der Feldstärke sind, also auch nicht die geringsten Anzeichen von Ferromagnetismus zeigen.

Die auf der rechten Seite der Figur vermerkte Temperatur ist die Temperatur der Vorbehandlung des Präparates (vgl. Abschnitt 2).

## 5. Die Diskussion der Ergebnisse

Bereits ein sechstündiges Erhitzen unseres Gemisches von Magnesiumoxyd und Eisenoxyd auf 300° genügt, um die ersten Anzeichen einer Wechselwirkung der beiden Komponenten erkennen zu lassen: Die Farbe vertieft sich, die Substanz rückt auf ein kleineres Volumen zusammen; hingegen keine nachweisbaren Veränderungen zeigen die Debyeogramme.



Da der fertige Spinell durch einen ungewöhnlich starken Ferromagnetismus ausgezeichnet ist, kann sich dieser selbst in kleinen Mengen hier noch nicht gebildet haben.<sup>1)</sup> Dies bestätigt auch das von dem 550er Präparat aufgenommene Debyeogramm, das noch keine Unterschiede gegenüber dem nicht vorerhitzten Gemisch zeigt. Das bei 450° beginnende Aufblähen erreicht bei dem auf 500° vorerhitzten Präparat ein Maximum, worauf rasch wieder ein Rückgang auf kleinere Räumigkeiten erfolgt. — Das bei 600° vorerhitzte Präparat zeigt bereits einen deutlichen Ferromagnetismus, der bei den noch höher vorerhitzten Präparaten zu ungewöhnlich hohen Werten ansteigt. Das Debyeogramm des 600er Präparates zeigt gegenüber den vorangehenden Präparaten eine Linienverschiebung. Diese Beobachtungen sind mit der Annahme vereinbar, daß in unserem bei 600° vorerhitzten Präparat bereits die Spinellbildung beginnt und mit gesteigerter Temperatur fortschreitet.<sup>2)</sup> Über die magnetischen<sup>3)</sup> und sonstigen Eigenschaften des fertigen Spinells liegen eine größere Anzahl von Untersuchungen bereits vor.

Auf einen Vergleich unserer Ergebnisse mit den von uns bereits veröffentlichten Ergebnissen über das System  $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3$  soll erst eingegangen werden, wenn unsere Untersuchungen über die Systeme Erdalkalioxyd/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  abgeschlossen sind.

<sup>1)</sup> Über feste Lösungen, welche in dem System  $\text{MgO/Fe}_2\text{O}_3$  auftreten können, vgl. in GMELIN's Handbuch, 8. Aufl., System-Nummer 59 (Eisen, B), S. 1058f., die Zitate der Arbeiten von H. FORESTIER u. G. CHAUDRON, H. S. ROBERTS u. H. E. MERWIN, R. SCHENCK u. TH. DINGMANN, R. NACKEN u. M. E. GRÜNEWALD, C. E. SWARTZ u. F. C. KRAUSKOPF.

<sup>2)</sup> Vgl. GMELIN's Handbuch (l. c. S. 1059) den Abschnitt „Darstellung des Magnesiumferrits auf trockenem Wege“.

<sup>3)</sup> Vgl. GMELIN's Handbuch (l. c. S. 1060) die Ergebnisse von S. HILPERT, H. FORESTIER, E. F. HERROUN u. E. WILSON, A. SERRES. Ferner W. BILTZ, A. LEMKE u. K. MEISEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 186 (1930), 385 und die prinzipiellen Darlegungen über die Zusammenhänge zwischen Ferromagnetismus und Aufbau der Ferrite bei S. HILPERT u. A. WILLE, Z. phys. Chem. Abt. B 18 (1932), 291.

**Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1933.

## Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Metalloxyde

VON H. DANNEEL UND WILH. HESSE

Mit einer Figur im Text

Nach SPELTA<sup>1)</sup> soll Sulfurylchlorid auf Metalloxyde nach der Formel  $2\text{MeO} + \text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{MeSO}_4 + \text{MeCl}_2$ , also gleichzeitig chlorierend und sulfatisierend wirken, das Oxyd wird durch die Schweflige Säure reduziert und dieses durch Chlor oxydiert, wie es bei der Einwirkung von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  auf  $\text{H}_2\text{O}$  beobachtet wurde. SPELTA hat seine Formulierung nicht durch Zahlen bekräftigt, findet auch bei  $\text{HgO}$  und  $\text{PbO}_2$  nur Chlorierung. Es wäre auch denkbar, daß es, da sein Dampf stark dissoziiert ist, nach TRAUTZ<sup>2)</sup> bei  $100^\circ$  schon fast zu  $100\%$ , alle diejenigen Oxyde chloriert, die von freiem Chlor chloriert werden, und zwar um so kräftiger, je höher die Temperatur ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Dissoziation ist sehr klein, kann aber durch allerlei Katalysatoren stark erhöht werden; bei der Chlorierung würde dann  $\text{SO}_2$  als Gas fortgehen, oder wahrscheinlicher zu  $\text{SO}_3$  oxydiert werden, das dann wieder die primär gebildeten Chloride angreifen kann; auch hier wird es wiederum von der Temperatur und von kleinen Mengen Verunreinigung abhängen, ob schließlich die Chlorid- oder die Sulfatbildung überwiegt. Dazu kommt, daß der Partialdruck des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  oder seiner Zersetzungsprodukte von Einfluß sein muß, ferner, daß das  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  lichtempfindlich ist. Diese und andere Einflüsse bewirkten denn auch, daß unsere Resultate zuerst vollständig durcheinander und gegeneinander liefen. Zunächst ist es schwierig, das  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in reinem Zustande zu bekommen, das käufliche hinterläßt beim Destillieren fast stets einen organischen Rückstand, der von der Herstellung herrührt. Denn dazu werden Katalysatoren gebraucht, aktive Kohle, Campher, Äthylen, Eisessig, Ketone, Ester, Aldehyde usw. Wahrscheinlich katalysieren alle organischen Stoffe sowohl die Bildung wie auch die Zersetzung des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  mehr oder weniger, werden auch von ihm meist

<sup>1)</sup> SPELTA, Gazz. chim. Ital. **34**, I (1904), 202.

<sup>2)</sup> MAX TRAUTZ, Z. Elektrochem. **14** (1908), 538.



angegriffen, z. B. Gummi und Kork, die also in den Apparaturen zur Reinigung oder zum Studium der Eigenschaften des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  vermieden werden müssen. Nur Glasschliffverbindungen sind zulässig; allerdings wird auch Glas angegriffen, wenn auch sehr langsam. Zerkleinertes Jenaer und Supremax-Glas, die in Porzellanschiffchen dem  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ -Strom ausgesetzt wurden, zeigten Gewichtszunahme des Glases und Chloridreaktion des Produktes. Reines Sulfurylchlorid (Verunreinigungen unterhalb der Nachweisbarkeit) erhält man nur durch wiederholtes Destillieren unter Ausschluß von Licht und von kleinsten Wasserspuren. Einige anorganische Salze sind in bezug auf Sulfurylchlorid stark hygroskopisch (*sit venia verbo*), die restlose Entfernung des unumgesetzten  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  aus dem Produkt wird dadurch schwierig, zuweilen unmöglich, und das feuchte Produkt erzeugt Unsicherheit für die Analyse. Aus Oxyden, deren Metalle in verschiedener Wertigkeit auftreten, können Metallo- und Metallchloride und -sulfate entstehen, das Verhältnis derselben zueinander ist wieder abhängig von der Temperatur, der Dauer der Einwirkung, von Anwesenheit von Katalysatoren und von anderen Umständen. Wie sich gelbes und rotes  $\text{HgO}$  gegen  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  verschieden verhalten (vgl. SPELTA und weiter unten), so kann dasselbe bei anderen Oxyden eintreten, die verschiedene Modifikationen annehmen können, wie z. B. das des Cadmiums. Auch bilden sich nicht selten Oxychloride und -sulfate, die sich neben Chlorid, Sulfat und restierendem Oxyd nicht bestimmen lassen, wenn sie schwerlöslich sind. Auch die Bildung von Chlor-sulfonsalz wurde festgestellt.

**Versuchsmethoden.** Am einfachsten wäre es, das Oxyd mit Sulfurylchlorid zu übergießen und bei gewöhnlicher Temperatur stehenzulassen oder es unter dem Rückflußkühler zu kochen. Das Ziel der Versuche war aber, eine technisch verwertbare Verwendung des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  zum Aufschließen von Erzen zu suchen, und dann muß man Sulfuryldampf verwenden, weil man nicht Wagenladungen von Erzen lange Zeit unter Sulfurylchlorid stehenlassen kann. Selbst siedendes  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  greift die Oxyde, die es überhaupt angreift, nur sehr langsam an, der Angriff wird erst merkbar, wenn man Wasser hinzusetzt. Bei manchen Oxyden sind nur minimale Mengen von Wasser nötig, bei anderen, deren Sulfate und Oxyde Hydrate bilden, muß man entsprechend mehr Wasser anwenden.

Da die Umsetzung mit Sulfurylchloriddampf bei einigen Oxyden auch bei Zimmertemperatur stattfindet, dann oft sehr lange dauert,

ließ man mehrere Schälchen mit verschiedenen Oxyden in einem großen Exsikkator nebst einer Schale mit Sulfurylchlorid wochen- oder monatelang stehen. Die Resultate wurden ungleichmäßig und ganz andere, als wenn man die Oxyde jedes für sich mit dem  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in einen Exsikkator einschloß. Ein so hoher Gasdruck, wie ihn Sulfurylchlorid bei Zimmertemperatur nicht liefert, lüftete den Deckel des Exsikkators, auch wenn er vorher stark evakuiert wurde, beim Stehen regelmäßig von Zeit zu Zeit, es entstanden Gase. Beim Stehen mehrerer Oxyde in demselben Exsikkator entstanden aus Oxyden, die alleinstehend Gemische von Sulfaten und Chloriden lieferten, bei einigen fast nur Chlorid, bei anderen Sulfat, d. h. die Abgase des einen beeinflussten die Umsetzung des anderen. Oft waren die Umsetzungen nur qualitativ nachweisbar, für eine Analyse zu gering.

Bei einer anderen Versuchsreihe brachte man das Oxyd in ein dickwandiges, etwa 10 cm langes und  $1\frac{1}{2}$  cm weites Reagenzrohr zusammen mit einem aufrechtstehenden, oben offenen, Sulfurylchlorid enthaltenden Glühröhrchen; das Reagenzrohr wurde ausgezogen, evakuiert und zugeschmolzen. Das Oxyd kam also nur mit dem Dampf, nicht mit dem flüssigen  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Berührung. Die Rohre blieben teils wochen-, teils monatelang in Thermostaten bei  $25^\circ$  oder bei  $100^\circ$ . Oft zeigte sich beim Öffnen der Rohre ein starker Überdruck, der z. B. beim Chromoxyd zu außerordentlich heftigen Zersprengungen des Reagenzrohres führte, so daß die in demselben großen Thermostaten stehenden, mit anderen Oxyden beschickten Rohre gleichfalls zerschlagen wurden. Man öffnete die Rohre durch Aufschmelzen der Spitze über der Bunsenflamme. Die abgesprengten Röhren wurden dann in einem großen dickwandigen, evakuierbaren Reagenzglas von dem größten Teil des Sulfurylchlorids befreit, mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe, der mehrere  $\text{P}_2\text{O}_5$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Rohre vorgelegt waren, um selbst Spuren von Wasser fernzuhalten. Im Trockenschrank bei  $150^\circ\text{C}$  wurde das restliche  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ausgetrieben, und das Reaktionsprodukt der Analyse unterworfen. Quantitativ wurden so nur Silberoxyd und Cadmiumoxyd aufgeschlossen, letzteres aber nur dann, wenn Spuren von Wasser zugegen waren.

Um den Überdruck im Rohr zu vermeiden, wurden Rohre mit lang ausgezogener, aber nicht zugeschmolzener Spitze aufgestellt, so daß der Zufluß von Sauerstoff durch den langen, haarfeinen Kanal kein erheblicher werden konnte. Diese Versuchsmethoden wurden noch weiter nach verschiedenen Richtungen modifiziert, auch in Bombenrohren bei  $400^\circ$  nahm man die Einwirkung vor, aber alle diese Ver-



suche gaben wenig gute Übereinstimmungen, also kein einheitliches Bild. Ist Wasser zugegen, so wird bei der direkten Benetzung mit Sulfurylchlorid der Umsatz zu Chlorid und Sulfat bei manchen Oxyden ein außerordentlich stürmischer, oft unter Entweichen von viel  $\text{HCl}$ . Das legt den Schluß nahe, daß die Zersetzungsprodukte des Wassers:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$  die Ursache sind; diese Reaktion wird nämlich nicht nur durch Kohle, sondern auch durch Oxyde stark katalytisch beschleunigt. Um die Wirkung des reinen  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  kennenzulernen, muß Wasser völlig ausgeschlossen bleiben. Gummi- und Korkverbindungen sind zu vermeiden, sie werden stark angegriffen, ihre Zersetzungsprodukte wirken ebenfalls katalytisch. Folgende Versuchsanordnung gab zwar keine sehr sicheren, aber wenigstens vergleichbare Resultate.

Ein schwerschmelzbares Glasrohr *A* (in der Figur 1) von 2 cm lichter Weite war durch Schliffe an beiden Seiten mit Kolben *B 1* und

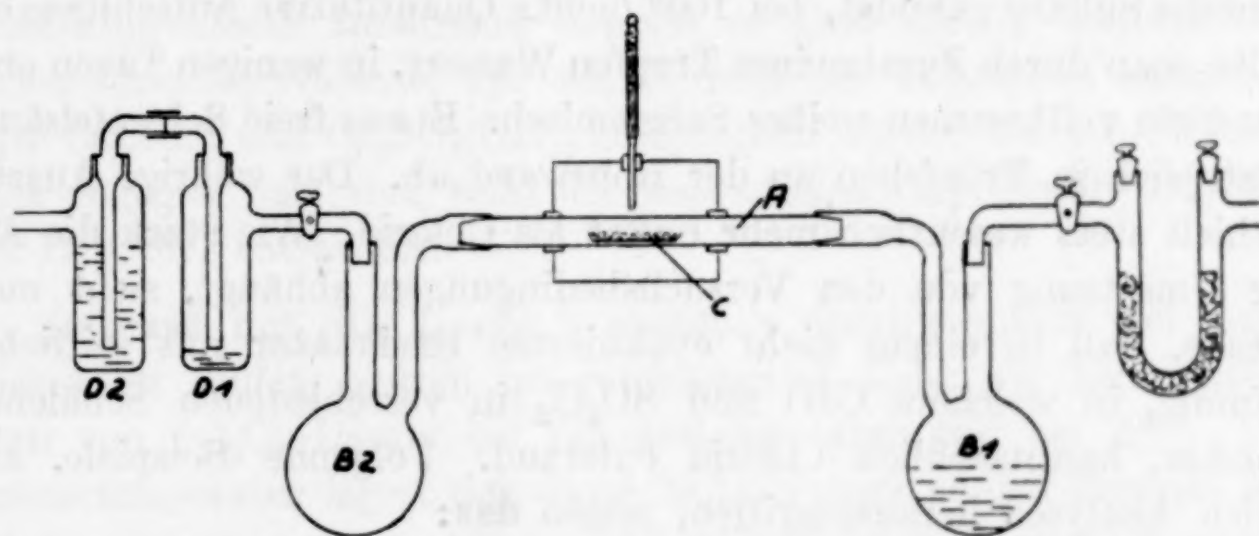


Fig. 1

*B 2* verbunden, von denen der eine das  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  enthielt, Zimmertemperatur hatte oder ein wenig erwärmt wurde; der andere, *B 2*, wurde mit Wasser oder Eiskochsalz gekühlt; so entstand ein langsamer Strom von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ -Dampf in dem Rohr, in dem ein Glasschiffchen *C* mit dem Oxyd stand. Der erste Kolben war von der Außenwelt durch Hähne abgeschlossen, von dem anderen führte eine offene Leitung ins Freie durch ein (nichtgezeichnetes) Chlorcalciumrohr hindurch, das ein Zurücktreten von Feuchtigkeit aus den beiden dahinterliegenden gegeneinander geschalteten Wasserwaschflaschen *D 1* und *D 2* hinderte; letztere sollten den Zutritt von Sauerstoff von außen her verhindern.

Ist alles  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  übergetrieben und das Kondensat abgeschaltet, so wird nach völligem Erkalten des Produktes Stickstoff hindurch-

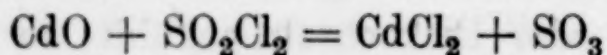
geleitet, um den größten Teil des am Produkt haftenden  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  zu entfernen, das Produkt im Trockenschrank bei  $150^\circ$  getrocknet und der Analyse unterworfen.

Folgende Zusammenstellung enthält nur einen kleinen Auszug aus den vielen Versuchen, die gemacht wurden (Näheres vgl. Dissertation HESSE, Münster 1931). Die angeführten Zahlen geben die auf Milligramm-Äquivalente umgerechneten gefundenen Grammwerte wieder, um den Vergleich der Verhältnisse Sulfat : Chlorid : Metall zu erleichtern.

**Cadmiumoxyd und Sulfurylchlorid**, zusammen mit noch anderen Oxyden in demselben Exsikkator, haben in einem Falle nur Chlorid gegeben, in einem anderen auch wesentliche Mengen Sulfat. Im geschlossenen Rohr ließen sich nach mehrmonatiger Einwirkung im wäßrigen Auszuge des Produktes kaum wägbare Mengen von  $\text{Cl}'$  und  $\text{SO}_4''$  nachweisen, dagegen hatten sich bei  $20^\circ$  Oxychloride und basische Sulfate gebildet, bei  $100^\circ$  nicht. Quantitative Aufschlüsse erzielte man durch Zusatz eines Tropfen Wassers, in wenigen Tagen entstand ein vollkommen weißes Salzgemisch. Etwas freie Schwefelsäure setzte sich in Tröpfchen an der Rohrwand ab. Der wäßrige Auszug enthielt stets wesentlich mehr Sulfat als Chlorid. Wie stark die Art der Umsetzung von den Versuchsbedingungen abhängt, sieht man daraus, daß in einem nicht evakuierten Exsikkator mit seitlicher Öffnung, in welchem  $\text{CdO}$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in verschiedenen Schälchen standen, hauptsächlich Chlorid entstand. Folgende Beispiele, aus vielen Analysen herausgegriffen, zeigen das:

mg-Äqu. Cd	mg-Äqu. $\text{Cl}'$	mg-Äqu. $\text{SO}_4''$	mg-Äqu. $\text{SO}_4'' + \text{Cl}'$
7,93	6,41	1,56	7,97
12,18	9,73	2,26	11,99

Im wesentlichen dürfte die Reaktion nach der Formel



verlaufen sein, und da das  $\text{SO}_3$  Gelegenheit hatte zu entweichen, hat ein Umsatz zwischen  $\text{SO}_3$  und dem primär gebildeten Chlorid in geringerem Maße als im geschlossenen Rohr stattgefunden.

Man destillierte nun in der Schliffapparatur nach Fig. 1 Sulfurylchlorid über  $\text{CdO}$  hinweg, welches letzteres sich in einem Glasschälchen befand. Wie die folgende Tabelle zeigt, wurde das gelbe  $\text{CdO}$  quantitativ in das weiße  $\text{CdCl}_2$  umgewandelt. Der kleine Überschuß von  $\text{SO}_4'' + \text{Cl}'$  gegenüber dem Cd rührt daher, daß das anhaftende  $\text{SO}_3$  sehr schwer von dem Produkt zu entfernen ist. So erhielt man im Durchschnitt einer großen Anzahl von Versuchen:



mg-Äqu. Cd	mg-Äqu. Cl	mg-Äqu. SO <sub>4</sub>	mg-Äqu. Gesamtanion
6,2	6,1	0,8	6,9

Überraschend war, daß zwischen 100° und 300° unter sonst gleichen Bedingungen kein meßbarer Umsatz erfolgte, auch bei Gegenwart von aktiver Kohle nicht. Vielleicht ist bei Zimmertemperatur das SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als solches das angreifende Agens; bei wachsenden Temperaturen, bei denen das SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> stark dissoziiert ist, bleiben die Spaltstücke SO<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> zunächst indifferent, während oberhalb 300° das Chlor angreift, bei noch höheren Temperaturen die Sulfatbildung sich mehr und mehr an der Reaktion beteiligt. Dann entweicht freies Chlor in großen Mengen, was an der grünen Farbe der Abgase unschwer zu erkennen war.

Bei der Behandlung des Produktes mit Wasser blieb ein Rückstand, der sich leicht in verdünnter Salpetersäure löste. Die Analysen dieses Auszuges ergaben in den meisten Fällen die Anzahl der Cadmium-Äquivalente annähernd doppelt so groß als die Summe der beiden Anionäquivalente, was den Formeln der bekannten basischen Salze CdClOH und Cd<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> entsprechen würde. Da aber Wasser nicht zugegen war, sind wohl die wasserfreien Oxychloride Cd<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> und Cd<sub>2</sub>OSO<sub>4</sub> entstanden.

**Zinkoxyd** mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergab ebenfalls durchweg sehr viel mehr Chlorid als Sulfat, sowohl im geschlossenen Rohr wie beim Überleiten von SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Dampf bei Zimmertemperatur und bei 200°. Bei Zimmertemperatur lagert sich das SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> so stark an das Produkt an, daß das Schiffchen stets bis zum Überfließen mit Flüssigkeit gefüllt war. Man war gezwungen, das Sulfurylchlorid mit Hilfe eines starken Vakuums aus dem Produkt zu entfernen.

**Magnesiumoxyd.** Wiewohl Mg zu derselben Gruppe des periodischen Systems gehört wie Zn und Cd, verhält es sich dem SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegenüber anders. Es gibt bei niedrigen Temperaturen sehr viel mehr Sulfat als Chlorid. Mit steigender Temperatur beteiligt sich die Chloridbildung mehr und mehr, bei 500° wird sie der Sulfatbildung gleich oder übertrifft sie sogar. Bei Zimmertemperatur ist die Umsetzung sehr langsam. Die Bildung basischer Salze war bei 500° nach den Analysenresultaten deutlich.

Hier wie auch sonst wurden die Abgase durch Analyse des Wassers in der Waschflasche, das von den Gasen durchstrichen war, untersucht. Qualitativ bestätigten diese Analysen den Analysenbefund des Schiffcheninhaltes insofern, als wir bei CdO und ZnO stets

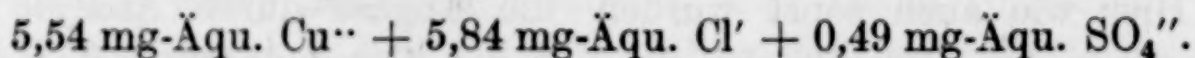
im Waschwasser mehr Schwefelsäure als Chlorid fanden, während wir beim Magnesiumoxyd, wo mehr Sulfat entstand, in der Waschflasche stets einen Überschuß von Chlor gegenüber dem Sulfat fanden, und zwar das Chlor nicht nur als Chlorid, sondern auch als freies Chlor. Im ersten Falle ist also  $\text{SO}_3$  entwichen, außerdem hat sich ein Teil des Sulfurylchloriddampfes mit Wasser umgesetzt; im zweiten Falle ist das letztere auch der Fall gewesen, aber gleichzeitig war freies Chlor entstanden.

**Silberoxyd.** Auch hier wurden zahlreiche Versuche mit verschiedenen Methoden gemacht (vgl. Dissertation), stets verlief die Reaktion nach:



ob man nun im geschlossenen Rohr oder im Exsikkator das  $\text{AgO}$  dem  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  aussetzte, oder ob man in der Apparatur Fig. 1 über das im Glasschiffchen befindliche  $\text{AgO}$  Sulfurylchloriddampf leitete. Es wurde nur bei Zimmertemperatur gearbeitet, da das  $\text{AgO}$  schon zwischen  $160$ — $165^\circ$  Sauerstoff abgibt. Ist das  $\text{AgO}$  ganz trocken, so ist die Einwirkung außerordentlich langsam, das käufliche  $\text{AgO}$  enthält aber stets Spuren von Wasser, so daß der Aufschluß in wenigen Minuten von statten geht. Für die Entstehung von basischen Salzen fand man keine Andeutung. Ob hier und auch sonst chloresulfonsaure Salze entstanden sind, mag dahingestellt bleiben, nachweisen lassen sich solche leichtzersetzlichen Verbindungen schwerlich.

**Kupferoxyd.** Im Thermostaten und im Exsikkator waren hier die Mengen an Sulfat und Chlorid annähernd gleich. In der Schliffapparatur entstand bei Zimmertemperatur bis hinauf zu  $100^\circ$  im wesentlichen Chlorid, während bei höherer Temperatur die Sulfatbildung größere Ausmaße annahm. Bei  $300^\circ$  wechseln die Resultate sehr, bald entsteht mehr Sulfat, bald mehr Chlorid, bald sind gleiche Mengen entstanden. Dasselbe findet man bis annähernd  $500^\circ$  hinauf. Bei den Versuchen bei höherer Temperatur bildete sich hinter und in dem Schiffchen ein den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllendes Gewirr von haarförmigen, braunen, metallisch glänzenden Kristallen, die zuweilen mehrere Zentimeter, bis zu 5 cm, lang waren; sobald feuchte Luft Zutritt hatte, wurden die Kristalle blaugrün, ohne ihre Form zu ändern. Die Analyse ergab:



Es handelt sich also um destilliertes Cuprichlorid mit etwas anhaftendem  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

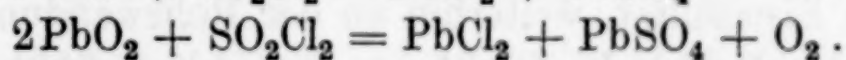
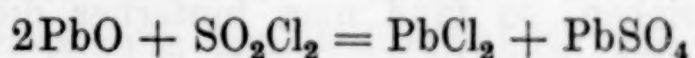


Außerdem blieb nach Versuchen mit höherer Temperatur ein weißer Rückstand nach dem wäßrigen Auszug, d. h. ein schwer lösliches Produkt. Die Analyse ergab:

2,16 mg-Äqu. Cu· und 2,17 mg-Äqu. Cl'.

Es liegt zweifellos Cuprochlorid vor. Es scheint so, als ob das Cuprichlorid in die kühleren Stellen des Rohres zum Teil hinüberdestilliert ist, dort die haarförmigen Kristalle gebildet und sich so dem allerheißesten Teil des Rohres entzogen hat. Im sehr heißen Schiffchen hat sich das primär gebildete Cuprichlorid zu Cuprochlorid zersetzt. Damit würde die Beobachtung übereinstimmen, daß bei hohen Temperaturen freies Chlor entwich, wie an der grünen Farbe des Abgases und der Wasservorlage zu erkennen war.

**Bleioxyde.** Zur Verwendung kamen Bleioxyd PbO, Bleisuperoxyd PbO<sub>2</sub> und längere Zeit auf 360° bzw. 430° erhitztes PbO<sub>2</sub>, das sich nach der Literatur dadurch in Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> umwandelt. Alle diese Oxyde werden erst bei Temperaturen von 250—300° vom Sulfurylchlorid in einem Maße angegriffen, daß ein analytischer Nachweis von Aufschlußprodukten möglich ist, bei den höheren Temperaturen geht der quantitative Aufschluß schnell vor sich. In allen Fällen erhielt man annähernd gleiche Mengen von Chlorid und Sulfat, d. h. die Reaktionen:



SPELTA spricht von explosionsartig verlaufenden Umsetzungen des PbO<sub>2</sub> mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; wir haben das nicht beobachtet; einige Rohre mit PbO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> standen länger als ein Jahr bei Zimmertemperatur, der Rohrinhalt blieb aber schwarz, selbst wenn etwas Wasser zugegeben worden war. Über die für diese Bestimmungen ausgearbeitete Analysenmethode vgl. Dissertation.

**Quecksilberoxyde.** Entgegen dem Befunde SPELTA's fanden wir bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf gelbes Quecksilberoxyd im Apparat Fig. 1 nur Quecksilbersulfat und kein Chlorid. Der Umsatz beginnt schon bei Zimmertemperatur, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit klein, bei 100° wurde zwar kein quantitativer Aufschluß erzielt, doch recht viel umgesetzt. Anders wirkt Sulfurylchlorid auf rotes HgO ein, doch ist bei 100° C die Umsetzung wesentlich geringer als beim gelben. In die kälteren Teile des Rohres sublimierte Quecksilberchlorid hinein, während im Schiffchen neben Quecksilberoxyd Quecksilbersulfat nachgewiesen wurde. SPELTA hat

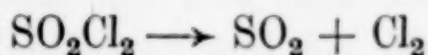
mit Quecksilberoxyd, das auf trockenem Wege hergestellt war, überhaupt keine Reaktion bekommen, mit dem gelben dagegen sofort. Im geschlossenen Rohre bei Überschuß von Sulfurylchlorid gegenüber der zum Aufschließen nötigen Menge gelben Oxydes hat er nur  $\text{HgCl}_2$  neben  $\text{SO}_3$  bekommen; im offenen Rohr, obwohl stets  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  im Überschuß war, allerdings in Form von Dampf, wurde das von uns niemals beobachtet.

**Eisenoxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .** Nach WASMUTH greift Chlor das Oxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erst bei sehr hohen Temperaturen über  $500^\circ\text{C}$  an, und das auch nur dann, wenn Kohle als Katalysator zugegen ist. Da demgegenüber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  schon bei Zimmertemperatur eintritt, liefert uns das Ferrioxyd den Beweis dafür, daß es sich dabei nicht um die Wirkung des durch Dissoziation entstehenden Chlors handelt, sondern daß hier eine spezifische Wirkung des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  vorliegt. Eine analytische Trennung des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vom  $\text{FeCl}_3$  ließ sich nicht durchführen, das Eisenchlorid ist zudem gegenüber dem  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , in welchem es sich leicht löst, stark hygroskopisch, so daß es sich von ihm wegen seiner eigenen Flüchtigkeit nicht quantitativ trennen läßt. Qualitativ ergab sich, daß auch bei niederen Temperaturen neben dem Chlorid wechselnde, aber kleine Mengen an Sulfat entstanden. Wurde das  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  durch kalten Stickstoffstrom aus dem Schiffchen ausgetrieben, so fand man hinterher dicht hinter dem Schiffchen Eisensulfat, weiterhin an der Rohrwandung die typischen Kristalle des  $\text{FeCl}_3$ . Vielleicht ist das Sulfat durch freigewordenes  $\text{SO}_3$  aus dem sublimierten Chlorid entstanden. Durch Erhitzen im Bombenrohr während 5 Stunden bei  $300^\circ\text{C}$  bildete sich hauptsächlich Chlorid. Die schwarzglänzenden Eisenchloridkristalle bedeckten die Rohrwandung vollkommen. Zusatz von einem Tropfen Wasser erhöhte hier ganz wesentlich die gleichzeitige Bildung des Eisensulfates.

**Chromoxyd,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,** verhielt sich dem Sulfurylchlorid gegenüber sowohl im offenen Rohr wie im geschlossenen Reagenz- und Bombenrohr widerstandsfähig; erst beim Zusatz von Katalysatoren wie Kohle oder Aluminiumchlorid erhielten wir im Bombenrohr an den Wänden schwache Beschläge von Pfirsichblütenfarbe; für die Analyse war der Umsatz zu gering. Merkwürdig ist folgendes: Als zugeschmolzene Röhren mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und Sulfurylchlorid, dem etwas Wasser zugesetzt war, zusammen mit anderen, ebenfalls für sich allein eingeschmolzenen Oxyden im Thermostaten von  $20^\circ$  zur Reaktion aufgestellt waren, explodierten nach einigen Wochen die Röhren mit



dem Chromoxydinhalt. Dasselbe geschah, als der Versuch bei 100° wiederholt wurde, und in diesem Falle war die Explosion so heftig, daß das schwere, 15 l fassende Gefäß umkippte und der Deckel mitsamt den zur Beschwerung aufgelegten Steinen hochgeschleudert wurde. Um festzustellen, ob nicht etwa ein anderes Röhrchen die Explosion verursacht habe, wurde ein besonders dickwandiges Röhrchen, das feuchtes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  enthielt, evakuiert, zugeschmolzen und bei Zimmertemperatur hingestellt; dieses explodierte ebenfalls nach 3 Monaten sehr heftig.  $\text{SO}_2$  kann nicht die Ursache gewesen sein, denn sein kritischer Druck ist zu klein. Chlor könnte die Sprengung verursacht haben, doch hätte man dann in den allerdings sehr geringen geretteten Rückständen Sulfat finden müssen. Oder man muß annehmen, daß das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  katalytisch auf die Zersetzung



eingewirkt hat. Das muß dann aber nach einer langen Schwellenzeit plötzlich geschehen sein, da eine Abnahme des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in dem in dem Rohr stehenden kleinen Glührohr nicht beobachtet wurde bis zum Augenblick der Explosion.

#### Zusammenfassung

Die stöchiometrisch als naheliegend zu bezeichnende Formulierung der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die Oxyde



die SPELTA durch seine Versuche mit Quecksilberoxyd bewiesen zu haben glaubte, ist sicherlich nicht bei allen Oxyden erschöpfend, wahrscheinlich bei keinem einzigen. Abgesehen davon, daß die Reproduzierbarkeit derartiger Versuche eine sehr schlechte ist, ändern außer der Temperatur, bei der die Einwirkung stattfindet, eine Anzahl von anderen, experimentell kaum zu fassenden Einflüssen das Ergebnis stark. Einige Oxyde geben fast nur Chlorid, das  $\text{SO}_2$  geht als solches oder als  $\text{SO}_3$  fort, andere geben mehr Chlorid als Sulfat, wieder andere, wie das  $\text{MgO}$ , mehr Sulfat als Chlorid, dazu entstehen häufig Oxychloride und basische Sulfate; man beobachtet freies Chlor, dann wieder  $\text{SO}_3$ , letzteres lagert sich dem Reaktionsprodukt fest an, so daß man in dem trockenen Reaktionsprodukt Überschuß von Chlor plus Schwefeloxydverbindungen gegenüber dem Metall findet, möglicherweise hervorgerufen durch Zwischenbildung von chlorsulfonsaurem Salz. Ferner wird das Ergebnis ein völlig anderes,

ob man die Einwirkung im geschlossenen Rohr vor sich gehen läßt, oder den gasförmigen Reaktionsprodukten, dem  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{SO}_3$ , die Möglichkeit gibt, zu entweichen. Die geringsten Mengen von Verunreinigungen haben Einfluß, bei Verunreinigung durch Wasser wurde er nachgewiesen; dasselbe scheint auch bei der Einwirkung von Licht der Fall zu sein usw.

Analysiert wurden die Produkte, die aus  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und den Oxyden von Cd, Ag, Cu, Zn, Mg, Pb entstanden sind; qualitative Versuche bezogen sich auf Hg, Fe und Cr.

**Münster i. W.,** *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1933.